



Jessica do Carmo Torrado Viegas

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Utilização da Tecnologia de Membranas na Purificação de Xaropes de Glucose

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng.^a Leonor Tavares, Diretora da Qualidade e Desenvolvimento, COPAM, SA

Coorientador: Dr.^a Carla Brazinha, Investigadora Pós-Doc, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Doutor Pedro Miguel Calado Simões

Arguente: Doutor Mário Fernando José Eusébio

Vogal: Engenheira Maria Leonor Pacheco Tavares



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março, 2016

Utilização da Tecnologia de Membranas na Purificação de Xaropes de Glucose

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng.^a Leonor Tavares, Diretora da Qualidade e Desenvolvimento, COPAM, SA

Coorientador: Dr.^a Carla Brazinha, Investigadora Pós-Doc, FCT-UNL

Março, 2016

Utilização da Tecnologia de Membranas na Purificação de Xaropes de Glucose

Copyright © Jessica do Carmo Torrado Viegas, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

(este documento obedece às regras do novo acordo ortográfico)

*“Pedras no caminho?
Guardo todas, um dia vou construir um castelo...”*
Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e à COPAM – Companhia Portuguesa de Amidos, S.A. pela possibilidade de elaboração deste trabalho.

À minha orientadora, a Eng.^a Leonor Tavares, pela excelente orientação, pela confiança depositada em mim, pelos incentivos e desafios, e especialmente por todas as palavras e conselhos. Obrigada por esta experiência.

À minha coorientadora, a Dr.^a Carla Brazinha por toda a disponibilidade, pela ajuda e sabedoria.

Uma especial atenção à equipa da COPAM – Companhia Portuguesa de Amidos, S.A.

A toda a equipa do laboratório, Cristina Rodrigues, Manuel Caramujo, Ana Cristina, Maria de Jesus, Conceição Santos, Rosário Godinho, Ana Freitas, Sidnei Oliveira e Eng.^a Rosário Oliveira por toda a ajuda, pela confiança que depositaram em mim, pela amizade e acolhimento, e por todos os bons momentos passados.

Aos Engenheiros Paulo Penedo, Pedro Carquejeiro, João Carvalho e Sérgio Rodrigues por toda a paciência que tiveram comigo e por todos os conhecimentos que me transmitiram.

Aos restantes membros, os meus sinceros agradecimentos pois não me poderiam ter acolhido melhor nesta grande equipa.

Quero agradecer também à equipa do laboratório de membranas, à Rita Valério e Joana Monte, por toda a ajuda e companheirismo.

Ao professor Mário Eusébio, por toda a ajuda durante estes anos de faculdade. À Dona Maria José por toda a paciência e simpatia. À Maria Paula Reis por toda ajuda e correções.

À Inês Vieira, por ser muito mais que uma companheira de casa, uma verdadeira amiga.

A minha madrinha, Marlene Freire, por ter sido o meu modelo durante todos estes anos e por todo o apoio.

À Lara Carvalho, à Jessica Branco e Mafalda Costa Reis, por serem a minha segunda família, por todos os momentos ao longo destes anos, não teria sido o mesmo sem vocês.

Ao João Vasques, por ser o meu porto de abrigo, pela infinita paciência e por todo o conforto e carinho, obrigada.

A toda a minha família, em especial os meus pais, Carla e Michel, e à minha irmã, Ândria, por todos os esforços e sacrifícios que me permitiram que eu aqui chegasse, por me tornarem na pessoa que sou hoje e me inspirarem a ser uma pessoa melhor. A vocês dedico todo o meu trabalho.

RESUMO

A COPAM – Companhia Portuguesa de Amidos, S.A., empresa privada situada em S. João da Talha, produz e comercializa produtos amiláceos, como amido, xaropes de glucose, xaropes de glucose-frutose, dextrose e coprodutos a partir da matéria-prima: milho amarelo dentado. Os xaropes de glucose são hidrolisados de amido e é sobre este último produto que se centra a presente dissertação.

O trabalho realizado visa a otimização do processo de fabrico do xarope na fase de purificação, com recurso à tecnologia de membranas, como alternativa ao processo de clarificação atualmente utilizado, clarificação com carvão ativado e filtração em filtro de vácuo com utilização de adjuvantes de filtração. Propõe-se uma melhoria no processo de fabrico, acompanhada por um aumento da qualidade final do xarope e com a eliminação da produção de resíduos.

A implementação das etapas de microfiltração vs. ultrafiltração, inclui o estudo das alterações processuais a montante e otimização das condições operacionais: foram estudados o pH 4, 5 e 7; temperaturas de 50 e 60°C e pressão transmembranar 0,5, 1 e 2 bar e diferentes tipos de material e da morfologia da membrana. O objetivo foi de maximizar os fluxos de filtração e aumentar a rejeição dos contaminantes, para otimização da produtividade do processo e da qualidade do produto final.

A substituição da purificação do xarope com carvão ativado em filtro de vácuo propõe que a corrente de alimentação seja ajustada para as condições ótimas de pH, correspondente ao pH 5 (pH isoeletrico das proteínas dissolvidas no xarope), seguindo-se a alimentação a um decantador, que separa a fração do xarope (fase pesada) da matéria insolúvel (fase leve). A fase pesada é continuamente tratada por um filtro de 100 µm e o filtrado obtido é alimentado a um sistema de ultrafiltração com uma membrana de 100KDa de polisulfona (US100) e em que as condições ótimas sugeridas são temperatura de 60°C, pH de 5 e pressão transmembranar de 1 bar. Nestas condições é conseguida uma redução da concentração proteica de 78 % comparativamente com 65% do filtro de vácuo.

A ultrafiltração elimina a utilização do carvão ativado e de terra de diatomáceas e promove uma maior qualidade do xarope em termos de turbidez e cor em comparação com os xaropes produzidos por filtração convencional. A solução proposta permite ainda reduzir a produção de resíduos do processo.

Palavras-chave: Ultrafiltração; Xaropes de Glucose; Hidrolisado de amido de milho; Clarificação

ABSTRACT

COPAM - Companhia Portuguesa de Amidos, SA, is a private company located in São João da Talha, which produces and markets starch products such as starch, glucose syrup, glucose-fructose syrup, dextrose and co-products from the raw material: corn. Glucose syrups are starch hydrolysates and it is on that product that this thesis is focused.

The work aims to the optimization of the syrup making process in the purification phase, using the membrane technology as an alternative to the clarification process currently used, clarification with activated charcoal and filtration with rotary vacuum filter with use of filter aids. It proposes an improvement in the manufacturing process, accompanied by an increase in the final quality of the syrup and also the elimination of waste products.

The implementation of microfiltration or ultrafiltration steps includes the study of procedural changes upstream, and the optimization of operating conditions: The studies were performed at 4, 5 and 7 pH values; temperatures at 50 and 60 °C and transmembrane pressure of 0.5, 1 and 2 bar, with different materials and membrane morphology. The goal was to maximize the filtration flow and increase the rejection of contaminants in order to optimize the productivity of the process and the final product quality.

The replacement of purification of the syrup with activated carbon in vacuum filter proposes that the feed stream is adjusted to the optimal pH conditions corresponding to pH 5 (isoelectric point of the proteins dissolved in syrup), followed by a decanter, which will separate the fraction of syrup (heavy phase) from the insoluble matter (light phase). The heavy phase is continuously treated by a 100 micrometres filter and the filtrate obtained is then fed to an ultrafiltration system with a 100 kDa polysulfone membrane (US100), in which, the suggested optimum conditions are a temperature of 60 ° C, a pH 5 and transmembrane pressure of 1 bar. In those conditions we can achieve a protein concentration reduction of 78% compared to the 65% obtained in the rotary vacuum filter.

The ultrafiltration eliminates the need to use activated carbon and diatomaceous soil and promotes a higher quality of the syrup in terms of turbidity and colour in comparison to the syrups produced by conventional filtration. The proposed solution also allows to reduce the manufacture of waste products throughout the process.

Keywords: Ultrafiltration; Syrups Glucose; Corn starch hydrolyzate; Clarification

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ENQUADRAMENTO DO TRABALHO E CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA	1
1.2 ABORDAGEM	2
2. INDÚSTRIA AMILÁCEA: MATÉRIA-PRIMA, PROCESSOS E PRODUTOS	3
2.1 MATÉRIA-PRIMA, PROCESSOS E PRODUTOS	3
2.1.1 Matéria-Prima	3
2.1.2 Processo geral da indústria amilácea	5
2.1.3 Produtos e Aplicações	7
2.2 APRESENTAÇÃO DA EMPRESA, COPAM – COMPANHIA PORTUGUESA DE AMIDOS, S.A.	8
3. XAROPE DE GLUCOSE: PROCESSO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES	9
3.1 XAROPE DE GLUCOSE	9
3.1.1 Processo de fabrico dos xaropes de Glucose	9
3.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO XAROPE	18
3.2.1 Propriedades	18
3.2.2 Aplicações dos Xaropes de Glucose e Glucose-Fructose	23
4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE MEMBRANAS	25
4.1 TIPOS DE MEMBRANA	25
4.2 TRANSPORTE	28
4.2.1 Microfiltração	29
4.2.2 Ultrafiltração	29
4.2.3 Configuração das unidades de membranas	29
4.3 EFICIÊNCIA	31
4.4 POLARIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO	32
5. ESTADO DA ARTE	35
6. ANÁLISES E MÉTODOS	39
6.1 METODOLOGIA	39
6.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS	42
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
7.1 CARACTERIZAÇÃO DO XAROPE SACARIFICADO	47
7.2 PRÉ-TRATAMENTO	48
7.2.1 Acerto do pH	48
7.2.2 Decantação e Pré-filtro	50
7.3 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS	52

7.3.1	Otimização dos parâmetros operacionais	52
7.3.2	Evolução da cor	61
7.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
8.	CONCLUSÕES.....	65
9.	PROPOSTAS FUTURAS	69
10.	BIBLIOGRAFIA.....	71
11.	ANEXOS.....	75
11.1	ANEXO 1 - DIAGRAMA DO PROCESSO ADOTADO PELA COPAM S.A.	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Consumo das matérias-primas do amido em 2014.	3
Figura 2.2 - Composição do grão do milho (Adaptado de Encyclopædia Britannica, Inc.1996 [6])	4
Figura 2.3 - Composição do grão do milho e respectivas aplicações	5
Figura 2.4 – Processo geral da indústria amilácea	6
Figura 2.5 – Principais aplicações da indústria amilácea	7
Figura 2.6 – Principais aplicações da indústria amilácea em 2014	7
Figura 3.1 - Processo geral de produção de xaropes de glucose	10
Figura 3.2 - Grânulos de amido de milho (Fonte: [13])	10
Figura 3.3 –Amilose à direita (Fonte: [14]) e amilopectina à esquerda (Fonte:[15]).....	10
Figura 3.4 - Hidrólise da ligação α -1,4 (Fonte: [17])	11
Figura 3.5 - Hidrólise enzimática do amido catalisada por α -amílase e amiloglucosidase. (Adaptado de Sigma-Aldrich [19])	12
Figura 3.6 – Estrutura dos filtros de Vácuo Rotativo Pré-Revestido (Adaptado de [23])	13
Figura 3.7 - Filtro de velas (Fonte: [25])	14
Figura 3.8 - Representação esquemática do pré revestimento em filtros rotativos de vácuo (Adaptado de: Lembi & Waaland, 1988 [28])	15
Figura 3.9 – Reação de enolização da glucose e frutose (Adaptado de Jelen, 2011 [33])	19
Figura 3.10 - Formação de HMF (Adaptado de Jelen, 2011 [33])	20
Figura 3.11 - Esquema geral da degradação de Strecker de aminoácidos. (Adaptado de [40])...	21
Figura 3.12 - Reação de Maillard (Fonte: [34]).	22
Figura 3.13 - Aplicações do xarope (Adaptado de: [45])	23
Figura 4.1 - Classificação das membranas quanto à sua natureza, estrutura e morfologia (Adaptado de: [46])	25
Figura 4.2 - Unidade estrutural de PS (Fonte: [48])	26
Figura 4.3- Temperaturas da estabilidade das membranas (Fonte: [46]).	26
Figura 4.4 - Unidade estrutural de PVDF (Fonte: [49])	27
Figura 4.5 - Diagrama esquemático das principais simetrias de membranas (Adaptado de [51]).	27
Figura 4.6 - Comparação do tamanho de partículas com o tamanho de poros de membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz (Adaptado de [52]).....	28
Figura 4.7 - Configuração <i>Dead-End</i> (esquerda) e <i>Cross-flow</i> (direita) (Adaptado de [52])	30
Figura 4.8 - Colmação intra e inter poro em membranas de UF (Adaptado de: [51])	33
Figura 6.1- Processo atual	39
Figura 6.2 – Metodologia do trabalho	40
Figura 6.3 – Montagem experimental	42
Figura 7.1 – Xarope de glucose de 95DE, esquerda: agitado; direita: em repouso	48
Figura 7.2 – Aumento de matéria insolúvel vs. pH	48
Figura 7.3 - Teor de proteína no xarope pré-filtrado (100 μ m) vs. pH	49

Figura 7.4 – Decantação do xarope	50
Figura 7.5 – Quantificação da matéria insolúvel	51
Figura 7.6 – Resíduo do processo	51
Figura 7.7 – Influência da temperatura no Fluxo [$L \cdot h^{-1} m^{-2}$] vs. fator de concentração (Xarope2; pH3,6; p:1bar; UF:100kDa PSUH)	53
Figura 7.8– Influência da temperatura no Fluxo [$L \cdot h^{-1} m^{-2}$] vs. fator de concentração (Xarope3; pH3,6; p:1bar; UF:100kDa PSUH)	53
Figura 7.9 - Quantificação do teor de proteína vs. Temperatura	54
Figura 7.10 – Influência da pressão no fluxo [$L \cdot h^{-1} m^{-2}$] vs. fator de concentração (xarope3; pH3,6; T 60°C; UF:100kDa PSUH)	55
Figura 7.11 – Influência do pH no fluxo [$L \cdot h^{-1} m^{-2}$] vs. fator de concentração – (xarope2; pH3,6; T:60°C; UF:100kDa PSUH)	56
Figura 7.12 - Influência do pH no fluxo [$L \cdot h^{-1} m^{-2}$] vs. fator de concentração (xarope3; pH3,6; T:60°C; UF:100kDa PSUH)	56
Figura 7.13 - Quantificação do teor de proteína [% (m/m)] vs. pH	57
Figura 7.14 – Quantificação da matéria solúvel	58
Figura 7.15 – Fluxo [$L \cdot h^{-1} m^{-2}$] vs. fator de concentração para diferentes membranas testadas (Xarope1; pH3,6; T:60°C; UF:100kDa PSUH)	59
Figura 7.16 – Comparação das correntes do processo: Alimentação inicial (esquerda); permeado US100 (centro); FRV (direita)	62
Figura 7.17 – Permeado(esquerda) e concentrado (direita)	63
Figura 7.18 – Resíduo do processo (esquerda); resíduo seco (direita)	64
Figura 8.1 – Processo proposto	67
Figura 11.1 - Diagrama do processo de produção de xaropes de glucose pela via enzimática ...	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Composição do grão de milho em base seca (Adaptado de Tosello,1987 [7])	4
Tabela 3.1 - Composição típica de adoçantes derivados de amido (Adaptado de [32])	18
Tabela 3.2 - Composição dos FFA e Fosfolípidos (Adaptado de [20])	19
Tabela 4.1 - Tipo de configuração (Fonte: [50])	31
Tabela 5.1 - Revisão da purificação por MF nos xaropes de glucose 95-E	36
Tabela 6.1 – Caracterização das membranas MF e UF utilizados no estudo	41
Tabela 6.2 - Especificações da <i>Amicon® Stirred</i> (Adaptado de: [59])	41
Tabela 6.3 – Equipamentos e Metodos	43
Tabela 6.4 – Tempo de retenção - HPLC	44
Tabela 6.5 – Teste de amido.....	44
Tabela 7.1 – Caracterização do xarope	47
Tabela 7.2 – pH vs. cor do xarope pré-filtrado (100µm)	49
Tabela 7.3 – Percentagem de remoção de proteína.....	51
Tabela 7.4 – Permeabilidade no estado estacionário [$Lh^{-1}m^{-2}bar^{-1}$], rejeição da proteína (%) vs. temperatura	53
Tabela 7.5 – Permeabilidade no estado estacionário [$Lh^{-1}m^{-2}bar^{-1}$], e rejeição da proteína (%) vs. função da pressão	55
Tabela 7.6 – Permeabilidade no estado estacionário [$Lh^{-1}m^{-2}bar^{-1}$], rejeição da proteína (%) vs. pH	57
Tabela 7.7 - Coeficiente de retenção (R) para diferentes tipos de membranas	59
Tabela 7.8 – Comparação da qualidade do permeado.....	60
Tabela 7.9 – Clarificação dos xaropes finais	61
Tabela 7.10 - Mudança de pH.....	62
Tabela 7.11 - Comparação entre o processo atual e ultrafiltração	63
Tabela 7.12 - Composição do resíduo em Base seca	64

LISTA DE ABREVIATURAS

AAP	Aminoacetofenona
B2B	Business to Business
DE	Dextrose Equivalente
FC	Fator de Concentração
FFA	<i>Free Fatty Acids</i> ou ácidos gordos livres
FRV	Filtro Rotativo de vácuo
HFM	Hidroximetilfurfural
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i> / Cromatografia líquida de alta eficiência
ICUMSA	International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis
MF	Microfiltração
MWCO	<i>Molecular weight cut off</i>
NF	Nanofiltração
PES	Polietersulfona
PS	Polissulfona
PSUH	Polisulfona com um tratamento hidrofílico
PVDF	Fluoreto de polivilideno
UE	União Europeia
UF	Ultrafiltração

LISTA DE SÍMBOLOS

C_F	Concentração do componente na alimentação
C_M	Concentração do componente na superfície da membrana
C_P	Concentração do componente no permeado
J	Fluxo permeado [$\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$]
L_p	Permeabilidade [$\text{Lm}^{-1}\text{h}^{-1}\text{Pa}^{-1}$]
m.s.	Massa seca
R	Rejeição [%]
UE	União Europeia
V_F	Volume inicial [L]
V_P	Volume permeado [L]
ΔP	Pressão transmembranar
ε	Espessura da membrana

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 ENQUADRAMENTO DO TRABALHO E CONTEXTUALIZAÇÃO DO PROBLEMA

A presente dissertação insere-se na indústria amilácea, numa parceria entre a Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa e a COPAM – Companhia Portuguesa de Amidos, S.A.

A sustentabilidade da indústria em geral e da indústria amilácea, em particular, assenta em aspetos transversais à economia, políticas ambientais e agrícolas, boas práticas de fabrico e da garantia da qualidade e da segurança alimentar dos seus produtos.

Nas indústrias do amido e derivados, as exigências da qualidade e da segurança alimentar associadas às restrições crescentes devido às regulamentações ambientais com o inerente o aumento dos custos de aterros sanitários e tratamento de resíduos, exigem que os produtores modifiquem significativamente os seus processos de fabricação [1].

No processo de produção de xaropes de glucose e glucose-frutose a partir do amido de milho, podem existir impurezas devidas à matéria prima e ao próprio processo de fabrico, tais como lípidos, proteínas, cinzas e outras substâncias precursoras de cor, que podem conduzir a uma qualidade do produto insatisfatória na utilização final do produto (como por exemplo, o desenvolvimento de cor e sabor atípico) [2].

Atualmente, o método utilizado para a purificação destes xaropes, é a filtração em filtro de vácuo com utilização de adjuvantes.

À filtração em filtro de vácuo estão associados custos significativos de operação, manutenção, elevado consumo de adjuvantes de filtração e posterior eliminação destes resíduos.

Neste estudo são avaliadas oportunidades de melhoria no processo produtivo e qualidade dos xaropes de glucose, mas também é encontrada uma alternativa sustentável para o problema de produção e eliminação de resíduos afetos às operações atuais. Neste contexto, esta dissertação explora tecnologias inovadoras – a microfiltração e a ultrafiltração que podem potencialmente substituir os processos convencionais.

Os processos de separação com membranas apresentam vantagens face a outras tecnologias, nomeadamente, podem representar uma redução no consumo energético e eliminar a adição de adsorventes tais como o carvão ativado, aumentando a sustentabilidade dos processos. Os processos envolvendo membranas onde a força motriz é a diferença de pressão total entre os compartimentos da alimentação e do permeado (primeiramente separando diferentes compostos pelo seu tamanho relacionado com a sua massa molecular) já mostrou vantagens especificamente em vários campos da biorefinaria (produção de etanol a partir de hidrolisados de amido por ex.) em comparação com outras técnicas de separação e purificação [1].

1.2 ABORDAGEM

Após o aprofundamento de estudos de enquadramento teórico para familiarização dos assuntos relevantes ao problema em questão, funcionamento das instalações fabris, processo de produção, controlo de qualidade dos xaropes e tecnologia de membranas, analisou-se o contexto atual do problema e a caracterização do caso em estudo.

Seguidamente, formulou-se uma hipótese de trabalho e procedeu-se ao planeamento de experiências daí resultante.

Numa primeira fase, e na sequência da orientação teórica das leituras realizadas, foram acompanhados presencialmente os procedimentos na fábrica. Foi possível a familiarização com o processo de fabrico, equipamentos e funcionários afetos à produção, controlo da qualidade e desenvolvimento, de modo a permitir o planeamento e a realização do trabalho, incluindo a recolha de amostras e a realização dos testes laboratoriais e a caracterização fidedigna do processo que está implementado na fábrica, de forma autónoma e independente. Seguiu-se a sua realização e a consequente análise dos resultados obtidos.

Identificado o problema, o objetivo do presente projeto será o desenvolvimento do processo de purificação com microfiltração e/ou ultrafiltração através do qual se irá remover eficientemente os contaminantes presentes nos xaropes de glucose, principalmente a proteína com boa produtividade associada e sem produção de resíduos, tornando a utilização de membranas na purificação dos xaropes de glucose economicamente viável.

Capítulo 2

2. INDÚSTRIA AMILÁCEA: MATÉRIA-PRIMA, PROCESSOS E PRODUTOS

A indústria do amido extrai e refina amido a partir de sementes, raízes e tubérculos, por moagem húmida, lavagem, secagem e peneiração. A produção de adoçantes tais como os xaropes de glucose, xaropes de glucose-frutose e dextrose, a partir do amido é feita a partir da hidrólise dos amidos em hidratos de carbono simples por processos ácidos, enzimáticos ou uma combinação dos dois. Destes processos obtêm-se ainda uma grande variedade de subprodutos, com elevado valor comercial (gérmen de milho, *corn gluten meal*, *corn gluten feed*) [3].

2.1 MATÉRIA-PRIMA, PROCESSOS E PRODUTOS

2.1.1 Matéria-Prima

Os amidos podem ser divididos em três grupos consoante a localização do seu órgão de reserva. O primeiro grupo compreende os tubérculos (batata), raízes (mandioca, batata doce) e cerne (sagú); o segundo grupo inclui os cereais comuns (milho, trigo, sorgo e arroz) e o terceiro grupo, os amidos cerosos. No entanto, segundo a *European Starch Industry Association* para a indústria europeia de amido as matérias-primas mais relevantes são: milho, trigo e batata (Figura 2.1) [4].

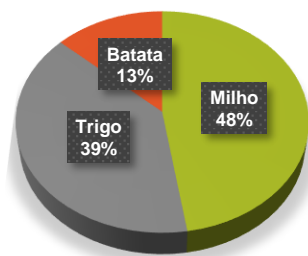


Figura 2.1 – Consumo das matérias-primas do amido em 2014.
(Adaptado de *European Starch Industry Association* [4])

Segundo a *European Starch Industry Association*, a indústria do amido na UE processa anualmente 23 milhões de toneladas de materiais agrícolas para a produção de amido, sendo atualmente a matéria-prima mais utilizada na indústria o milho amarelo dentado (*Zea mays var. indentata*) [4].

O milho (Figura 2.2) é um cereal amplamente cultivado em todo o mundo numa grande diversidade de condições agroecológicas, sendo há muito o grão mais produzido no mundo. O uso do milho em grão na alimentação animal representa a maior parte do consumo desse cereal. Cerca de 70% da produção mundial é destinada à alimentação da cadeia produtiva de suínos e aves [5].

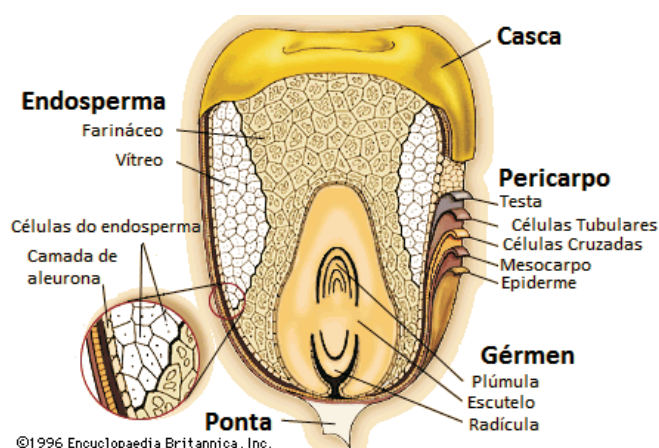


Figura 2.2 - Composição do grão do milho (Adaptado de Encyclopædia Britannica, Inc.1996 [6])

Existem cerca de 50 espécies com diferentes fenótipos quanto à cor, textura, tamanho e forma dos grãos, ricos em vitaminas A, C e E, em hidratos de carbono, minerais essenciais, com relativamente baixo teor de proteína (9% - 11%), ricos em fibra e principalmente em energia, pelo amido que contêm. Além de apresentar baixo teor em proteína, a sua qualidade é inferior à dos outros cereais, já que a maior parte é constituída pela zeína, proteína pobre nos aminoácidos lisina e triptofano que são aminoácidos essenciais. As propriedades do milho e dos seus constituintes podem ser observadas na Tabela 2.1 [5].

Tabela 2.1- Composição do grão de milho em base seca (Adaptado de Tosello,1987 [7])

Fração	Grão (%)	Amido (%)	Proteína (%)	Lipídios (%)	Açúcares (%)	Cinza (%)
Grão inteiro		71,5	10,3	4,8	2,0	1,4
Endosperma	82,3	86,4	9,4	0,8	0,6	0,3
Embrião	11,5	8,2	18,8	34,5	10,8	10,1
Pericarpo	5,3	7,3	3,7	1,0	0,3	0,8
Ponta	0,8	5,3	9,1	3,8	1,6	1,6

A importância económica do milho é caracterizada por todas as partes da planta poderem ser usadas para produtos alimentares, humanos e animais, e não alimentares (ex.: biocombustíveis), bem como matéria-prima para outros produtos industriais (Figura 2.3).

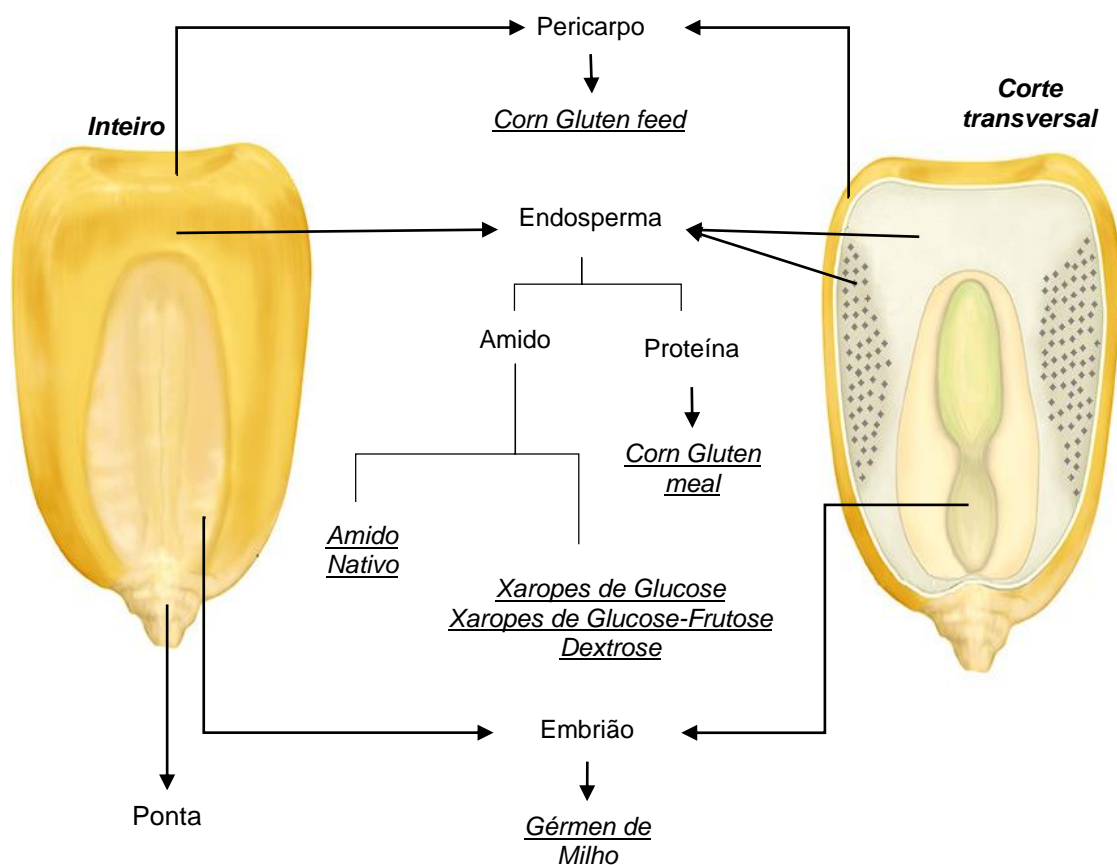


Figura 2.3 - Composição do grão do milho e respetivas aplicações
(Adaptado de: Encyclopædia Britannica, Inc 2013 [8])

2.1.2 Processo geral da indústria amilácea

O amido é extraído do grão de milho e separado dos seus outros constituintes – proteína (glúten), gordura (gérmen) e fibra (casca) – por um processo conhecido como moagem húmida, que consiste numa série de etapas simples de separação física (moagem, crivagem, centrifugação) em meio aquoso [9].

Na segunda fase, o amido extraído, pode ser comercializado como tal, depois da secagem (conhecido como "amido nativo") ou pode ser processado passando por várias transformações físicas e/ou químicas que visam modificar o seu desempenho na aplicação ("amido modificado") ou ainda, por via de modificação química e/ou bioquímica, produzir adoçantes através de vários processos tais como processos de hidrólise, isomerização e cristalização (Figura 2.4) [4].

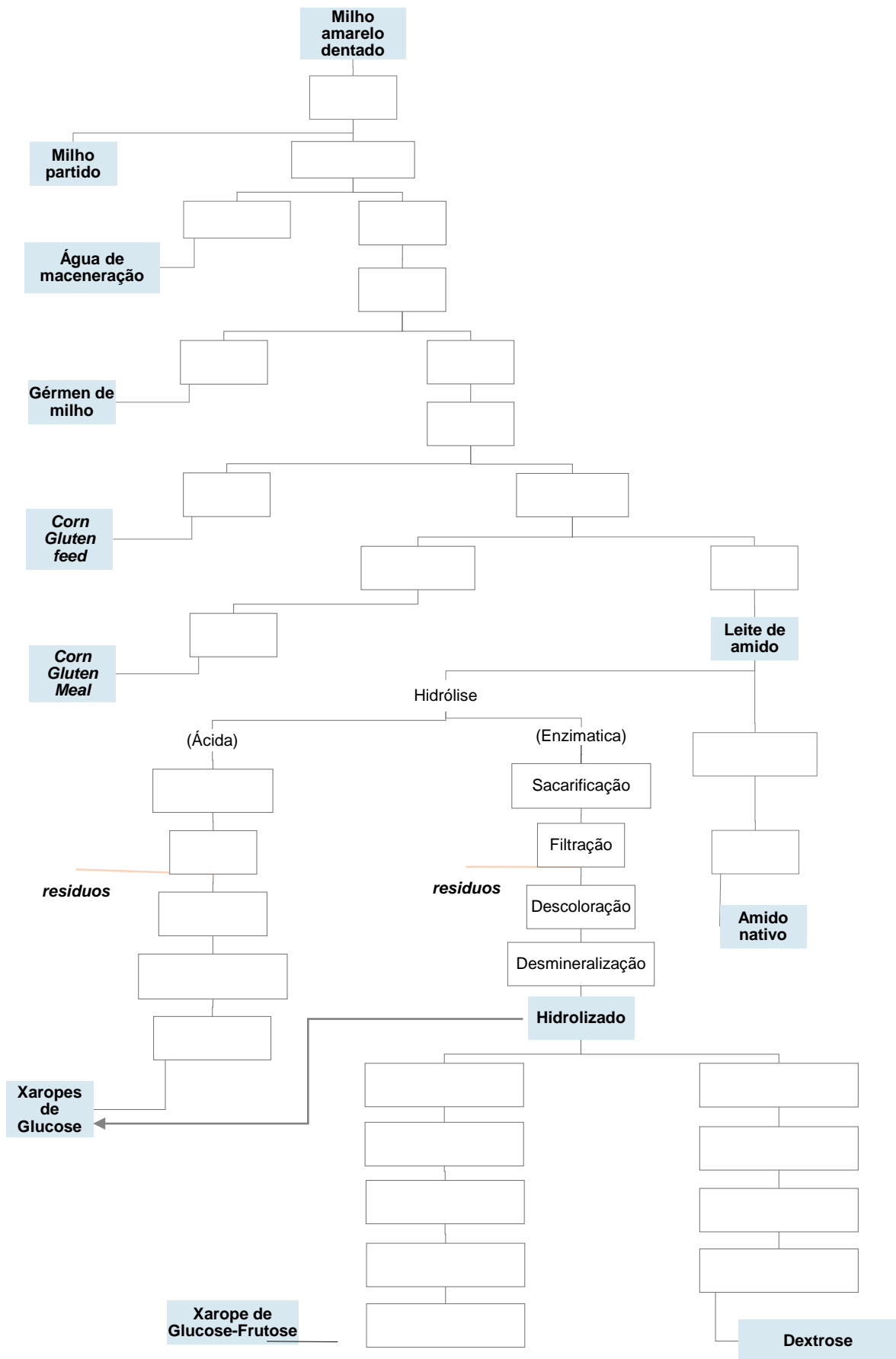


Figura 2.4 – Processo geral da indústria amilácea

2.1.3 Produtos e Aplicações

A indústria europeia do amido produz uma vasta gama de produtos a partir de amidos nativos e de amidos modificados, física ou quimicamente, e dos seus derivados. A versatilidade dos produtos de amido é de tal modo elevada que estes são usados como ingredientes funcionais e suplementos numa vasta gama de produtos alimentares e não-alimentares, alimentos para animais e outras aplicações (Figura 2.5) [4].

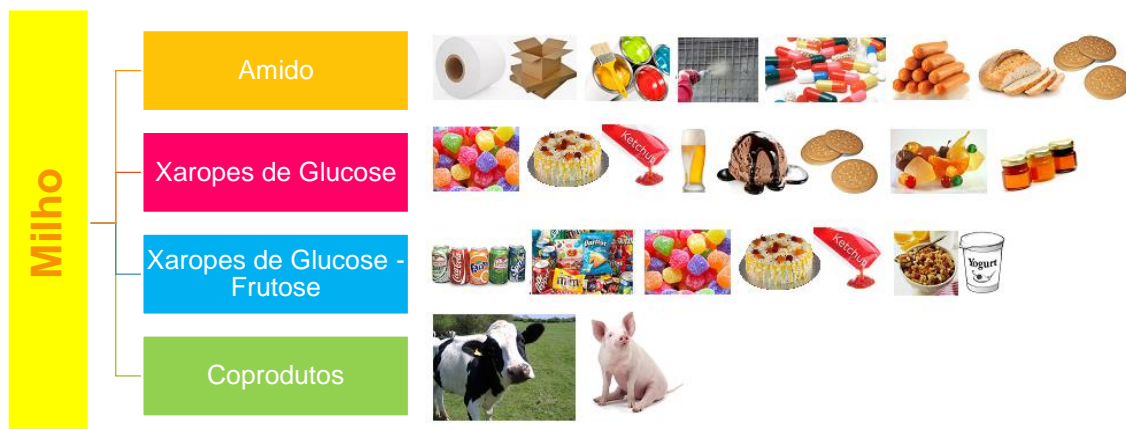


Figura 2.5 – Principais aplicações da indústria amilácea

Segundo a *European Starch Industry Association* o consumo de amido e derivados dentro da UE foi de 9 milhões de toneladas em 2014, destes 9 Mton 25% são amidos nativos, 20% amidos modificados e 55% adoçantes de amido (Figura 2.6) [4].

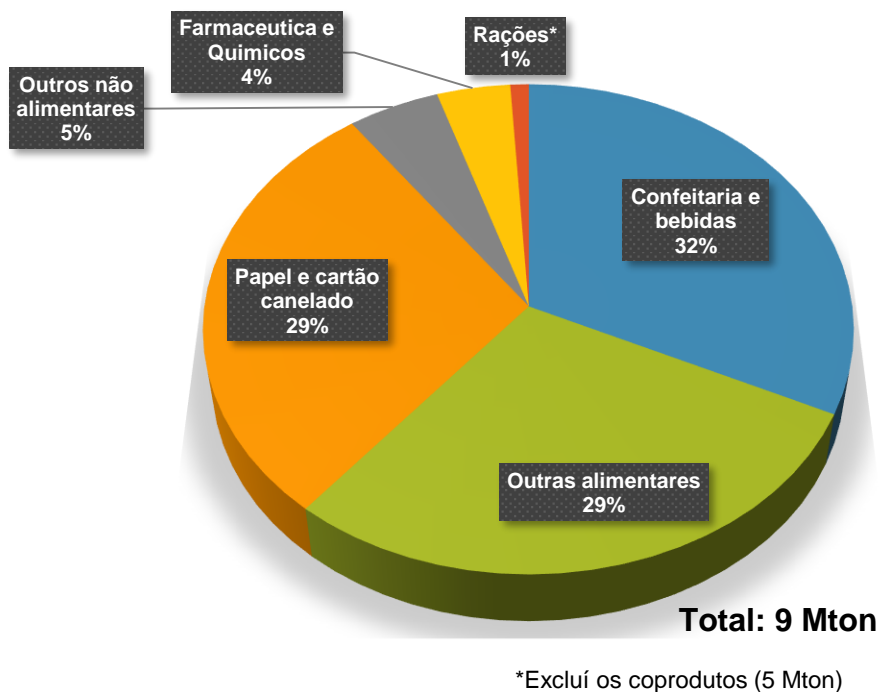


Figura 2.6 – Principais aplicações da indústria amilácea em 2014
(Adaptado: *European Starch Industry Association* [4])

2.2 APRESENTAÇÃO DA EMPRESA, COPAM – COMPANHIA PORTUGUESA DE AMIDOS, S.A.

A COPAM – Companhia Portuguesa de Amidos, S.A. é uma empresa nacional privada, constituída em 21 de julho de 1937, com sede em S. João da Talha, Loures.

Esta empresa tem como atividade a produção e comercialização de produtos amiláceos, utilizando como matéria-prima o milho. É uma empresa destacada na qualidade e segurança dos seus produtos, quer industriais quer alimentares, tendo a empresa o seu Sistema de Qualidade certificado pela APCER desde 1999, sendo atualmente detentora das Certificações pelas normas internacionais NP EN ISO 9001: 2008 – Sistema de Gestão da Qualidade e FSSC 22000:2010 - *Food Safety System Certification 22000* incluindo as normas NP EN ISO 22000: 2005 – Sistemas de gestão da segurança alimentar e ISO TS22002-1:2009 – *Prerequisite programmes on food safety*.

É política da COPAM garantir a segurança alimentar dos produtos que fornece aos seus clientes das indústrias alimentares, definindo e implementando as práticas e procedimentos indispensáveis ao fabrico de produtos seguros, cumprindo toda a legislação aplicável e os requisitos dos clientes.

Esta garantia estende-se desde a aquisição das matérias-primas até à entrega do produto ao cliente e inclui a formação do pessoal envolvido de modo a garantir as competências necessárias, a comunicação eficaz interna ou externa sobre questões respeitantes à Segurança Alimentar relacionadas com os seus produtos e a permanente atualização de conhecimentos legais, técnicos e científicos nesta área.

Como preocupação pela redução do impacto ambiental resultante da sua laboração, a COPAM usa como matéria-prima um produto natural, o milho e utiliza na sua transformação em produtos finais processos eficientes e com elevado rendimento, energeticamente otimizados e com o menor possível consumo de meios auxiliares de produção, donde resulta a emissão de reduzidas quantidades de efluentes biodegradáveis.

Atividade e produtos

A unidade fabril encontra-se subdividida em várias secções dedicadas à produção de diferentes produtos como: amidos, xaropes de glucose, xaropes de glucose-frutose e dextrose, ainda os coprodutos resultantes do processo de produção: *corn gluten feed*, *corn gluten meal* e *germen*. Os processos tecnológicos usados em todas as linhas produtivas são adotados internacionalmente em fábricas congéneres, laborando a fábrica em regime contínuo (24h/dia 7 dias/semana), 5 turnos e conta com 115 colaboradores diretos.

Esta é uma empresa B2B, direcionada a outras indústrias tais como: refrigerantes, antibióticos, cervejas, papel, confeitaria, cartão canelado e rações para animais.

Capítulo 3

3. XAROPE DE GLUCOSE: PROCESSO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

3.1 XAROPE DE GLUCOSE

O primeiro processo de produção de xaropes de glucose remonta a 1811, em que Kirchoff, químico alemão, mostrou que ao ferver amido de trigo com ácido sulfúrico diluído resultaria num xarope de glucose [10].

O *Codex Alimentarius* define xaropes de glucose como "uma solução aquosa concentrada de sacarídeos nutritivos purificados e obtidos a partir de amido" [11].

Os xaropes de glucose podem ser obtidos pela hidrólise do amido e consistem em monómeros de glucose e quantidades variáveis de dímero, oligossacáridos e polissacáridos, dependentes do xarope de glucose em questão, e do seu processo de fabrico [10].

A extensão da conversão é normalmente quantificada de dextrose equivalente (DE), DE é a medida de açúcares redutores presentes no produto expressa em percentagem do total da substância seca. Quanto maior a hidrólise do produto, maior o seu teor de DE [12].

Abaixo de 20 DE os produtos são conhecidos como maltodextrinas e acima de 80 DE como hidrolisados. A fonte de amido não é importante em termos das propriedades finais do xarope de glucose, no entanto, esta pode contribuir para as impurezas que podem existir no amido e nos xaropes de glucose, tais como líquidos e proteínas, e que pode conduzir a problemas inaceitáveis de cor e odor na utilização final do produto [10].

3.1.1 Processo de fabrico dos xaropes de Glucose

A descrição seguinte corresponde na generalidade à produção de xaropes de glucose na indústria amilácea (Figura 3.1). Em particular, o anexo 1 demonstra o processo adotado pela COPAM – Companhia Portuguesa de Amidos S.A.

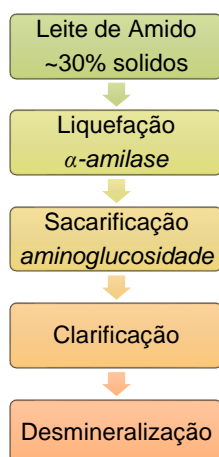


Figura 3.1 - Processo geral de produção de xaropes de glucose

3.1.1.1 Matéria-prima – O amido

O amido é a principal fonte de energia das plantas, armazenado sob a forma de grânulos, em amiloplastos (Figura 3.2). O amido é um polímero natural, considerado um polissacarídeo pouco solúvel de elevado peso molecular composto por duas distintas frações: amilose e amilopectina, ambas homopolímeros de D-glucose [3].

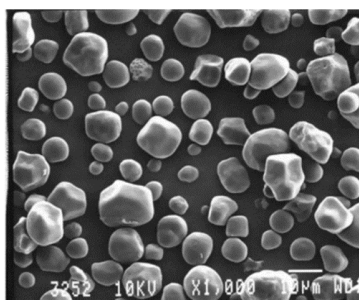


Figura 3.2 - Grânulos de amido de milho (Fonte: [13])

O amido de milho é composto por 26% de amilose e 74% de amilopectina. Na amilose, as unidades de -D-anidro-glicopirranose são ligadas exclusivamente nas posições α -1,4 produzindo uma molécula linear [3]. Na amilopectina, as ligações estão predominantemente na α -1,4, mas algumas ramificações surgem como resultado de ligações na α -1,6. Diferentes pesos moleculares e quantidades relativas destas frações conferem diferentes estruturas granulares, temperaturas de gelatinização e outras propriedades ao amido (Figura 3.3) [3].

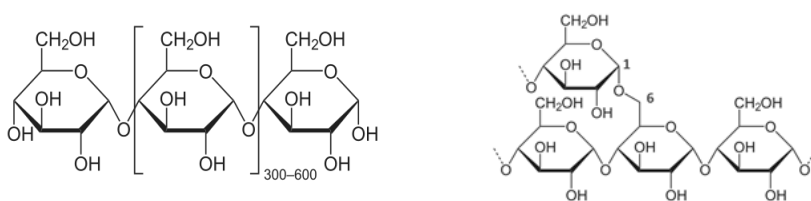


Figura 3.3 –Amilose à direita (Fonte: [14]) e amilopectina à esquerda (Fonte:[15])

3.1.1.2 Hidrólise do amido

A hidrólise de uma ligação glicosídica envolve a quebra de ponte de oxigênio e a incorporação de uma molécula da água nos monómeros restantes (Figura 3.4). Assim, cada ligação que é quebrada resulta num aumento do peso dos sólidos presentes [16].

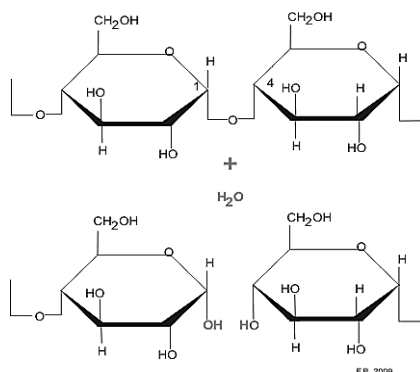


Figura 3.4 - Hidrólise da ligação α -1,4 (Fonte: [17])

A hidrólise do amido pode ser ácida, enzimática ou ambas. Com o desenvolvimento de algumas enzimas que conseguem liquefazer o amido eficientemente, o processo enzima-enzima, é cada vez mais utilizado como substituto da catálise ácida aleatória, oferecendo um maior controle da composição do xarope e qualidade final [3].

Liquefação

A liquefação do amido é a combinação de dois processos: a gelatinização e hidratação do amido polimérico, de forma a possibilitar a ação enzimática, seguido da dextrinização¹, de modo a prevenir a retrogradação² em passos posteriores do processo [3].

A enzima α -amílase é o catalisador desta etapa, necessitando de um cofator como o cálcio, que estabiliza e ativa a enzima. Esta corta apenas as ligações α -1,4 (Figura 3.5) para dar origem α -dextrinas e, predominantemente, maltose e oligossacáridos G3 [18].

O amido liquefeito é alimentado através de um *jet cooker* a elevada pressão e temperaturas, resultando numa rápida gelatinização, levando a que a atividade enzimática comece a hidrólise. Esta é completada em reatores tubulares até atingir o DE requerido [18].

O xarope resultante da liquefação é um produto intermédio, de baixo DE e é enviado para a etapa de hidrólise.

Sacarificação

O xarope a 15 DE obtido na etapa anterior, composto primariamente de oligossacáridos e polissacarídeos, é hidrolisado de uma forma mais completa para originar um xarope com uma elevada proporção de açúcares de baixo peso molecular. A hidrólise (também designada por

¹ **Dextrinização** - A dextrinização do amido é o rompimento gradativo das membranas liberando dextrina.

² **Retrogradação** – reversão para o amido pela compactação entre as o entre as cadeias de cadeias de amilose e amilopectina.

sacarificação), por catálise enzimática, pode produzir uma vasta gama de xaropes com diferentes composições, dependendo do grau de hidrólise, traduzido em DE [3].

A sacarificação é conduzida num processo *batch*, normalmente em tanques agitados, e pode levar várias horas. Nesta etapa, as enzimas utilizadas são *amiloglucosidase* e *pululanases*, sendo necessário que o xarope seja previamente submetido às condições ótimas de pH, concentração de matéria seca e temperatura da reação enzimática.

A *amiloglucosidase* corta as ligações α -1,4 e α -1,6 (Figura 3.5) a partir de terminais não redutores, para dar α -glucose, enquanto com a *pululanase* somente atua sobre as ligações α -1,6 para dar maltodextrinas de cadeia linear [18].

Nesta etapa é atingido um DE de 95 o qual apresenta uma concentração elevada em D-Glucose (superior a 90%).

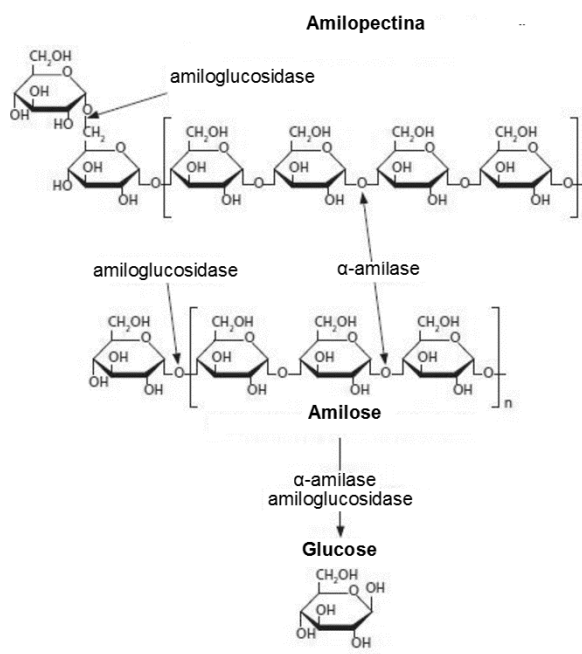


Figura 3.5 - Hidrólise enzimática do amido catalisada por α -amilase e amiloglucosidase. (Adaptado de Sigma-Aldrich [19])

Refira-se que podem ser obtidos xaropes com diferente composição de açúcares mediante a utilização de outras enzimas e respetivas condições operatórias na liquefação e sacarificação [16].

3.1.1.3 Clarificação

A produção de um hidrolisado de amido de alta qualidade resulta da conjugação de técnicas de filtração efetivas para remover os sólidos em suspensão e técnicas de adsorção em carvão para os contaminantes solúveis.

O amido de milho contém uma quantidade de compostos, que são libertados como impurezas insolúveis durante a conversão, e que constituem a lama. Algumas destas impurezas podem

também resultar da adição de compostos químicos (caso da liquefação por via ácida e ajustes de pH durante ao processo de liquefação, hidrólise e refinação). Aproximadamente, esta lama contém 2/3 de lípidos e 1/3 de proteínas baseado no seu peso seco [20].

A clarificação é o processo através do qual a emulsão de coloidais de hidratos de carbono que suporta o material insolúvel do xarope é removido de tal modo que a viscosidade é reduzida e a opacidade do xarope deixa de ser turva. Esta separação de suspensões sólidas no xarope é uma unidade operatória que geralmente requer vários passos e possivelmente pré-tratamento [21].

Após a remoção da matéria insolúvel, o xarope requer um tratamento adicional para remover as impurezas solúveis, que podem ser derivadas da matéria-prima, dos produtos da quebra de hidratos de carbono, e incluem: precursores de cor, metais (ferro e cobre), hidroximetilfurfural, resíduos de proteínas, ácidos orgânicos e acetaldeído [16].

Filtros de Pressão

Os Filtros rotativos de vácuo (*FRV*) são utilizados para a clarificação de amido hidrolisado uma vez que removem grandes quantidades de suspensões sólidas em grandes ciclos de filtração. Altos graus de clarificação são conseguidos regularmente a caudais elevados com a utilização dos revestimentos corretos [3].

O *FRV* é formado, por um tambor rotativo horizontal que roda muito lentamente sobre um eixo central tubular (Figura 3.6). A superfície cilíndrica é construída por uma chapa metálica perfurada e dividida em diversas secções, que formam câmaras de vácuo ligadas ao eixo por canalizações, por meio das quais é feita a aspiração do filtrado. O tambor horizontal está semi submerso num tanque cilíndrico, com raio maior que o do tambor, que recebe e acondiciona o material a filtrar. No fundo deste semicilindro há um agitador para evitar sedimentação [22].

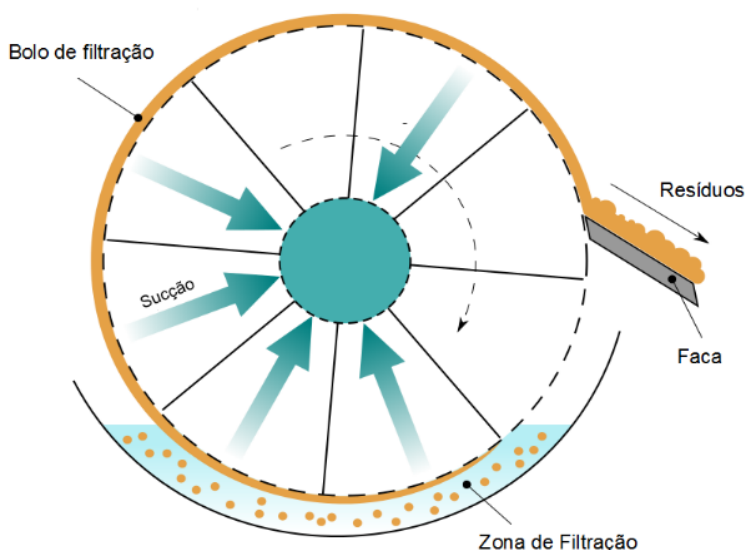


Figura 3.6 – Estrutura dos filtros de Vácuo Rotativo Pré-Revestido (Adaptado de [23])

O ciclo de filtração inicia-se com a formação da pré-camada de revestimento por circulação de água quente e adjuvante de filtração a vácuo. Este pré-revestimento tem de ser colocado em modo uniforme, a uma velocidade máxima do tambor (2 rpm), demorando cerca 1,5 h. Esta operação tem um custo relativamente elevado, incluindo a manutenção do sistema [21].

Quando o pré-revestimento é finalizado, o xarope não filtrado previamente misturado com o carvão em pó e pequenas quantidades de adjuvante é alimentado para o tanque, e por ação de vácuo é filtrado através do leito de revestimento.

As impurezas ficam retidas no bolo filtrante por meio de adsorção, resultando num xarope limpo e clarificado. Ao longo da filtração o bolo é removido por uma faca que avança continuamente removendo os depósitos sólidos, juntamente com uma fina camada do revestimento [16].

Os Filtros de Vela (Figura 3.7) são filtros de pressão, que operam em ciclos de *batch* e são geralmente aplicados nas linhas de processo que exigem um bolo filtrante de baixa humidade ou elevado grau de refinação [24]).



Figura 3.7 - Filtro de velas (Fonte: [25])

O filtro é composto por tanque vertical com tubos suspensos, a partir de uma placa de tubos. O bolo filtrante é formado pelo lado de fora do tubo e o filtrado flui para cima, seguidamente os tubos são limpos por contra lavagem a uma taxa elevada muitas vezes assistido por uma bomba hidráulica [26].

Carvão e adjuvantes de filtração

O carvão ativado é um material altamente poroso que proporciona uma grande área de superfície para a qual podem adsorver contaminantes. São muitos os fatores que influenciam a eficácia da adsorção do carvão e concomitantemente a remoção de impurezas para a obtenção dum hidrolisado mais purificado, tais como a temperatura, pH, concentração e tempo de contacto [3].

Por exemplo, com o aumento da temperatura a viscosidade diminui, melhorando a penetração nas partículas de carvão ativado, no entanto, altas temperaturas aceleram o desenvolvimento de cor no hidrolisado [3].

Relativamente à concentração, quanto mais elevada, maior a viscosidade, no entanto a evaporação antes da refinação pode ajudar a desnaturar algumas proteínas. No que diz respeito ao pH, o pH ótimo para a refinação é ácido, correspondendo ao ponto isoelétrico das proteínas dissolvidas, entre 4,5-5,5 [3].

Os adjuvantes de filtração usados no amido hidrolisado são provenientes de materiais naturais, que tanto podem ser inorgânicos, como a terra de diatomáceas, ou orgânicos, como a celulose [3].

A terra de diatomáceas consiste no esqueleto de plantas microbiológicas, compostas predominantemente por sílica e pequenas quantidades de óxidos insolúveis em água (cálcio, magnésio, ferro). Os filtros de diatomáceas são produzidos como pós altamente porosos com diferentes propriedades químicas como: cor, densidade e tamanho da partícula, sendo esta última propriedade especialmente importante na clarificação de xaropes [3].

Os filtros de diatomáceas são alcalinos, o que causa um aumento temporário no pH do xarope, obrigando por vezes a um ajuste durante o revestimento. Os resíduos gerados não são fáceis de tratar, uma vez que podem ser bastante abrasivos e viscosos [16].

A terra de diatomáceas serve para expandir a espessura do revestimento de filtração, uma vez que tem uma consistência semelhante à do filtro. Estas acumulam-se sobre o filtro impedindo que o carvão ativado mais fino gere entupimento, simultaneamente proporcionando um grande número de canais de fluxo através do material de revestimento (Figura 3.8). Quando o xarope de milho é feito passar através deste filtro, o carvão ativado retém os percursos de cor e outras impurezas através de um processo de adsorção, que clarifica e purifica o xarope [27].

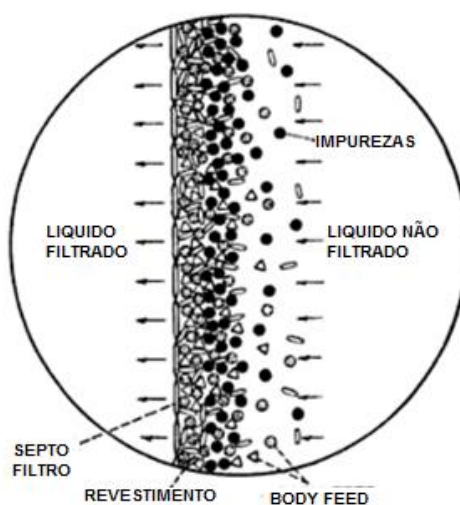


Figura 3.8 - Representação esquemática do pré revestimento em filtros rotativos de vácuo (Adaptado de: Lembi & Waaland, 1988 [28])

Quando o carvão ativado satura perde a capacidade de clarificar a mistura. Apesar de estarem disponíveis processos para a reativação do carbono, os elevados custos associados a estes processos são tais que o carvão gasto, juntamente com a terra de diatomáceas e os resíduos da filtração são geralmente enviados para aterros [27].

Decantação

O xarope pode ser parcialmente clarificado através do uso de decantadores. O aparelho é tipicamente montado na horizontal, e o rendimento é relativamente alto. O total de sólidos suspensos podem ser reduzidos para 1% ou menos durante o funcionamento, dependendo das características da corrente de alimentação e das condições de funcionamento do separador [21]. No entanto a clarificação total por decantação simples não é uma opção já que o produto é composto por um sistema coloidal complexo em que os coloides apresentam pontos isoelétricos diferentes.

A clarificação total por decantação, ocorre por coagulação, floculação e precipitação de coloides e das substâncias pigmentadas, os quais são posteriormente eliminados por meio de decantação e filtração, ou seja, é formado um precipitado insolúvel que absorve e arrasta esses compostos a partir do licor. A floculação pode ser realizada por alteração do pH, utilizando reagentes químicos, ou por aquecimento [29].

Centrifugação

A centrifugação é uma unidade muito comum, utilizada para a remoção de sólidos insolúveis a partir de xaropes ou sumos de fruta. Uma centrífuga aplica alta força centrífuga sobre o xarope produzindo um xarope que é opaco, mas livre de sólidos visíveis [30].

As centrífugas modernas são altamente automatizadas e operam de forma contínua sendo capazes de produzir um xarope clarificado em condições otimizadas [21]. Ambas a centrifugação e decantação são opções disponíveis na industrial amilácea para a clarificação do xarope, no entanto nenhuma destas é utilizada no processo COPAM, como pode ser verificado no anexo1.

3.1.1.4 Desmineralização

A permuta iônica ocorre depois do carvão, mas antes da concentração e do ajuste de pH. A desmineralização do xarope de glucose remove cinzas (resíduo inorgânico), proteínas residuais, precursores de cor, sabor ou odor a partir do xarope. Esta também aumenta a estabilidade da cor no xarope a longo prazo sem a necessidade de adição de dióxido de enxofre, sendo esta uma substância alergênea nos géneros alimentícios³. As cinzas, o cálcio em particular, presentes

³ Regulamentação europeia através do Regulamento 1886/2016 sobre os contaminantes nos géneros alimentícios destinados à alimentação humana, fixa o teor máximo do dióxido de enxofre em 10 ppm

na solução terão um efeito negativo sobre o desempenho da enzima isomerase e devem ser removidos por desmineralização antes da isomerização.

O teor de cinzas dos xaropes de glucose é tipicamente 0,25-0,45% em peso seco do xarope e, predominantemente, contém os seguintes iões: Sódio (Na^+), Cálcio (Ca^{2+}), Magnésio (Mg^{2+}), Cloreto (Cl^-), Sulfato (SO_4).

À medida que a solução de glucose passa através de colunas de leito fixo com resinas de permuta iónica aniónicas e catiónicas, os açúcares, cinzas, proteínas e precursores de cor difundem-se para dentro das pérolas da resina onde são adsorvidas por esta. No leito de catiões de ácidos fortes, o sódio, o cálcio, o magnésio e outros catiões vão substituir os iões hidrogénio da resina devido à sua maior afinidade para com a resina do que o ião hidrogénio.

Os protões livres vão causar uma diminuição no pH da solução, e assim, os sais neutros são alterados para os seus correspondentes ácidos minerais. Os compostos proteicos, a pH baixo, podem ser adsorvidos pela resina catiónica quer por permuta de iões, quer por adsorção na matriz de resina.

O xarope, em seguida, passa através de uma resina aniónica de base fraca, onde os ácidos minerais, ácidos orgânicos e os pigmentos, se difundem para dentro das pérolas de resina e são adsorvidos [31].

3.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO XAROPE

3.2.1 Propriedades

Os xaropes de glucose são líquidos transparentes ou ligeiramente amarelados, que podem ser mais ou menos viscosos e mais ou menos doces.

As características de cada tipo de produto, com propriedades físicas, funcionais, energéticas e organoléticas diferentes, variam em função da sua dextrose equivalente (DE).

3.2.1.1 Composição de açúcar

Consoante o processo enzimático considerado é possível obter diferentes composições em açúcares, com diferentes características e aplicações do produto final. A composição típica dos xaropes de glucose, alta –maltose (HM), xaropes de glucose-frutose (HFCS) e frutose cristalina derivados de amido pode ser consultada na Tabela 3.1 em que DP₁= monossacarídeos (glucose, frutose), DP₂=dissacarídeos (maltose), DP₃= trissacarídeos (maltotriose); DP₄₊= Oligossacáridos (maltotetraose e outros sacarídeos); [32].

Tabela 3.1 - Composição típica de adoçantes derivados de amido (Adaptado de [32])

	DP ₁	DP ₂	DP ₃	DP ₄₊
28DE	8	8	11	73
36DE	14	11	10	65
34HM	9	34	24	33
43HM	9	43	18	30
43DE	19	14	12	55
53DE	28	18	13	41
63DE	36	31	13	20
66DE	40	35	8	17
95DE	95	3	0,5	1,5
HFCS 42	95	3	0,7	1,3
HFCS 55	95,7	3	0,4	0,9
Frutose cristalina	100			

3.2.1.2 Composição em lípidos

Na patente EP 1 720 625 B1,2005, encontra-se o estudo da composição detalhada dos ácidos gordos livres (FFA), fosfolípidos e liso-fosfolípidos (LPL) no xarope de glucose de 95 DE através da extração com solventes orgânicos. O sólido amarelo resultante desta extração continha FFA e entre 15-20% de fosfolípidos. Estas composições foram posteriormente analisadas por ressonância nuclear magnética e os resultados sumariados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição dos FFA e Fosfolípidos (Adaptado de [20])

Extrato	16,69% d,s
Fosfatidilcolina (lecitina)	2,83
2-acil-liso-fosfatidilcolina	1,27
1-acil-liso-fosfatidilcolina	9,34
Fosfatidiletanolamina	0,46
Lisofosfatidiletanolamina	1,24
Lisofosfatidil-Säure	0,12
Outros	1,43
Fosforo - %	0,92
Composição dos FFA	%
Ácido Palmítico	31,47
Ácido Esteárico	2,06
Ácido Oleico	14,9
Ácido Linoleico	49,6

3.2.1.3 Contaminantes

No processo de produção de xarope de milho, os principais componentes, frutose e glucose, podem sofrer de reações paralelas, produzindo uma variedade de impurezas vestigiais, que podem afetar adversamente o odor e sabor do produto [29], tais compostos são geralmente referidos como os compostos odoríferos. Estes podem ser principalmente hidroximetilfurfural, furfural acetaldeído, isovaleraldeído e 2-amino-acetofenona.

3.2.1.3.1 Hidroximetilfurfural e Furfural

As vias de reação destes compostos podem ser explicadas pela reação de enolização seguida de uma desidratação. A reação de enolização, é conhecida como a transformação “*Lobry de Bruyn—Alberda van Ekenstein*” produz espécies enediol aniônicas, que nos casos de hexoses dão origem o 1,2-enediol. No caso das pentoses estas originam o 2,3-enediol (Figura 3.9). Estes intermediários são os responsáveis pela formação de 5-hidroximetil furfural e furfural respetivamente [33].

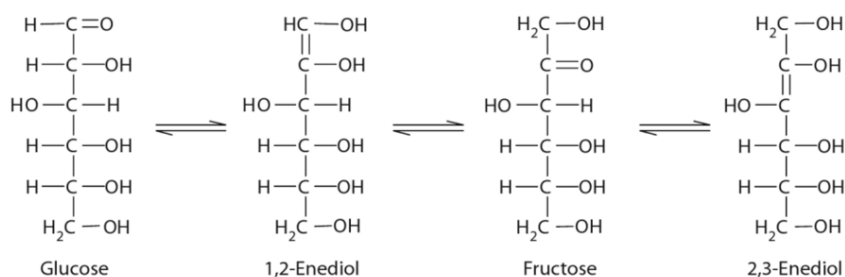


Figura 3.9 – Reação de enolização da glucose e frutose (Adaptado de Jelen, 2011 [33])

O Hidroximetilfurfural (HMF), também 5-Hidroximetil furfural está geralmente ausente em alimentos frescos, mas é produzido naturalmente nos alimentos que contêm açúcar

durante tratamentos térmicos. Apesar deste composto não ser colorido é altamente conjugável com um potente precursor de cor, que pode desenvolver cor por aquecimento [3].

O desenvolvimento deste composto é favorecido pelas condições ácidas e pode ser dividido em três etapas. Na primeira, a glucose ou outro açúcar redutor em meio ácido (H^+) sofre uma isomerização a nível do C_1 , formando um isômero pela passagem de um hidrogénio do C_2 ao C_1 . Perde o caráter aldeídico, forma o 1, 2 enol e adquire o caráter álcool. Esta etapa é altamente instável devido à dupla ligação insaturada, entre o C_1 e o C_2 [34].

Seguidamente dá-se a desidratação, onde ocorre a perda de três moléculas de água. Após a saída da 1ª molécula, há um rearranjo que leva ao aparecimento de um isômero insaturado, altamente instável, que se transforma num isômero saturado mais estável, perdendo as outras duas moléculas. Este isômero vai formar uma ligação hemi-acetálica entre os carbonos 2 e 5, formado assim o HMF (Figura 3.10) [34].

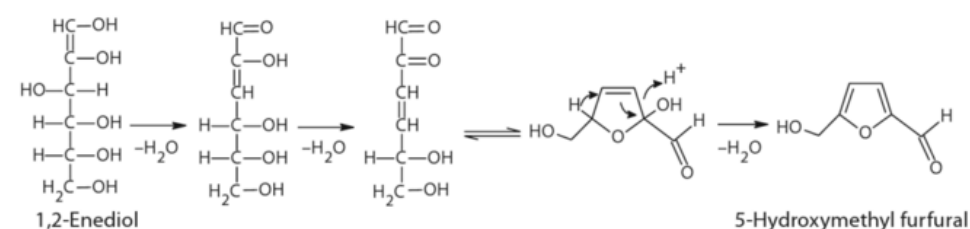


Figura 3.10 - Formação de HMF (Adaptado de Jelen, 2011 [33])

A terceira etapa é a da polimerização do HMF que origina um polímero colorido, chamado melanoidina. As melanoidinas são formadas pela reação *Maillard* pela combinação de HMF ou outros compostos derivados dos açúcares com aminoácidos.

O HMF não é colorido, só após a polimerização. Esta é uma reação autocatalizada pela água libertada na etapa anterior [34].

3.2.1.3.2 Acetaldeído e Isovaleraldeído

O acetaldeído e isovaleraldeído (ou 3-metilbutanal) são substâncias aromatizantes que também conferem sabor ao produto, podendo tornar-se irritantes, em concentrações mais elevadas [35].

O isovaleraldeído é caracterizado por um odor acre e em níveis muito baixos, o sabor é ligeiramente frutado, como a noz [36]. O acetaldeído é descrito como odor frutado [37].

O isovaleraldeído pode ser produzido pela reação de *Strecker*, que faz parte da reação de *Maillard*. A degradação de *Strecker* refere-se à degradação dos α -aminoácidos a aldeídos e acetonas que contêm um átomo de carbono a menos do que o aminoácido inicial (Figura 3.11) [38].

No sistema de reação de *Maillard*, há uma abundância de intermediários α -dicarbonílicos originários da fragmentação de açúcares. Estes dicarbonilos são muito ativos na degradação dos aminoácidos. Os aldeídos gerados a partir dos aminoácidos podem sofrer novas reações ou ficar

na mistura conferindo uma característica *Maillard* ao produto, como o aroma [38]. O aminoácido que é responsável pela produção do isovaleraldeído é a leucina [39].

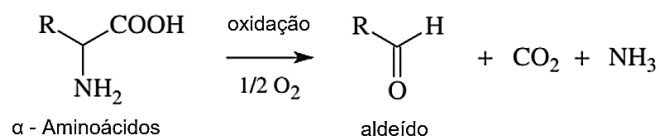


Figura 3.11 - Esquema geral da degradação de Strecker de aminoácidos. (Adaptado de [40])

Relativamente ao acetaldeído, existem três possíveis vias de produção para este composto. Primeiro, este é principalmente produzido pela reação de *Strecker*, através da degradação da alanina [39]; o segundo é o produto da reação de *Maillard* entre a melanoidina e polifenóis, que causam oxidação do etanol; o terceiro são reações bioquímicas, nomeadamente por via metabólica microbiana. Na produção de xarope de milho de frutose, a presença de microrganismos e certas enzimas, leva a que a frutose seja decomposta em etanol que pode ser oxidado, formando acetaldeído [41].

Assim, a quantidade de acetaldeído reflete a limpeza do processo de produção [42]. O controlo de contaminação microbiana, processo de produção, especialmente a contaminação *Zymomonas* é uma das medidas para controlar o teor de acetaldeído do produto acabado [41].

3.2.1.3.3 Aminoacetofenona

A Aminoacetofenona (2-aminoacetofenona ou AAP) é um composto que aromaticamente é semelhante à cera, aos produtos de limpeza, vernizes e naftalinas [43].

Quando a concentração de aminoacetofenona nos alimentos excede um certo limite, origina-se um envelhecimento atípico, conhecido como fenómeno "UTA", que afeta gravemente o cheiro e o sabor dos alimentos. O mecanismo de reação da AAP até agora não foi completamente determinado, no entanto algumas pesquisas sugerem que este pode ser gerado pela degradação de indole-3-acético (IAA). Este precursor de AAP é uma hormona que está presente nas plantas.

O controlo deste composto é realizado principalmente, através do controlo da maturidade de milho e o teor de proteína no amido [44].

3.2.1.4 Formação de Cor

A formação de cor nos xaropes de glucose depende de dois fatores para além das condições do processo a que é submetido; o primeiro é a composição do xarope; o segundo é o nível de certas impurezas presentes.

O açúcar, na forma redutora, em condições ácidas e sob a influência de calor, sofre um rearranjo ao nível dos carbonos 1 e 2, levando à obtenção do enol, adquirindo um caráter álcool, instável devido à insaturação. Nestas condições estes rearranjam-se com a perda de água para formar derivados de furano cíclicos. O melhor exemplo desta formação é o hidroximetilfurfural, já explicado anteriormente [3].

Em meio alcalino, (OH^-), pode ocorrer a fragmentação do 1,2 enol em compostos com 3 átomos de carbono originando o gliceraldeído, trioseenediol, piruvaldeído e ácido láctico, com grupos altamente reativos, como aldeído, álcool e ácido. Esses compostos são reativos, de rápida oxidação e conseqüentemente facilmente escurecidos. A terceira etapa é a formação de polímeros a partir desses compostos, levando às melanoidinas [34].

A presença de impurezas é o segundo fator no escurecimento do xarope. Em particular, os grupos amino promovem o escurecimento não enzimático através da formação bases *Schiffs* por condensação com os açúcares redutores presentes no xarope. Esta condensação é seguida por rearranjo de *Amadori* e depois por uma polimerização que origina uma macromolécula de cor castanha (melanoidinas). Estas reações são conhecidas como a reações de *Maillard* (Figura 3.122) [34].

Assim, a presença de proteína, peptídeos, ou moléculas de aminoácidos devem ser evitadas nos xaropes de glucose, sendo esta uma função chave na refinação. Quanto mais eficiente a refinação, mais estabilidade de cor apresentará o xarope. A adição de dióxido de enxofre pode inibir a reação de *Maillard*. O dióxido de enxofre bloqueia as zonas reativas dos aldeídos impedindo assim que as proteínas formem compostos coloridos [3].

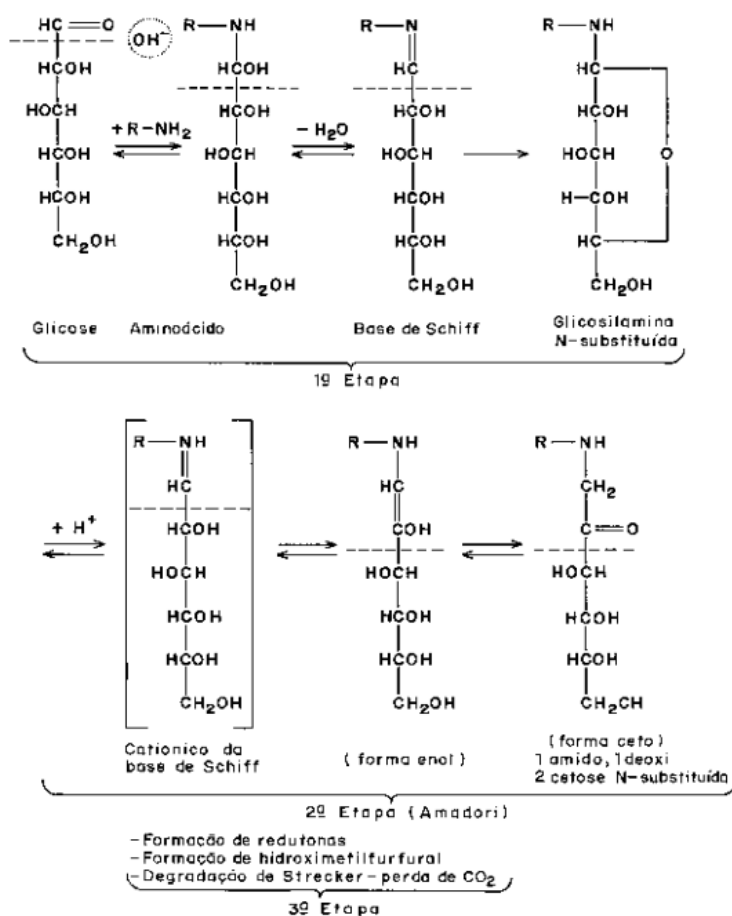


Figura 3.12 - Reação de Maillard (Fonte: [34]).

3.2.2 Aplicações dos Xaropes de Glucose e Glucose-Fructose

Os xaropes de glucose são utilizados pelo seu poder edulcorante, ou seja, pela intensidade de sabor doce e como agente texturizante, nomeadamente pelas suas propriedades como anti cristalizante, humectante e corante [9].

As suas aplicações mais importantes são em confeitaria (rebuçados e pastilhas), cerveja, pastelaria, bolachas, gelados, fruta confitada (para o bolo-rei, por ex.), preparados de fruta (para iogurtes, gelados e bolachas, por ex.), molhos (ketchup, por ex.) e doces e geleias [9].

Os xaropes de glucose-fructose partilham algumas das aplicações dos xaropes de glucose e tem a sua maior aplicação na indústria dos refrigerantes. Os que têm maior teor em frutose são utilizados principalmente pelo seu poder edulcorante, uma vez que este é o mais doce dos açúcares elementares. Para além disso, têm um efeito sinérgico quando misturados com outros edulcorantes, naturais e artificiais (Figura 3.13) [9].

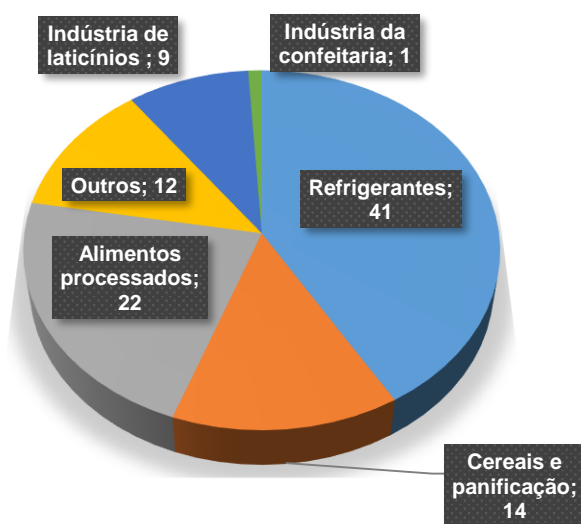


Figura 3.13 - Aplicações do xarope (Adaptado de: [45])

Capítulo 4

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE MEMBRANAS

A Filtração é definida como a separação de dois ou mais componentes de uma corrente de fluído com base principalmente nas diferenças de tamanho. Na utilização convencional, refere-se geralmente à separação das partículas sólidas imiscíveis a partir de fluxos líquidos ou gasosos. A filtração por membrana estende-se à separação de solutos dissolvidos em correntes líquidas e para a separação de misturas de gases [46].

A função principal de uma membrana é atuar como uma barreira seletiva. Esta deve permitir a passagem de certos componentes e reter outros componentes de uma mistura. Implicitamente, quer a corrente a permear quer a fase retida devem ser enriquecidas com um ou mais componentes [46].

4.1 TIPOS DE MEMBRANA

De um modo geral, as membranas podem ser classificadas de acordo com a sua natureza e estrutura ou morfologia, mecanismo de separação e aplicação, como sugere a Figura 4.1 [46].

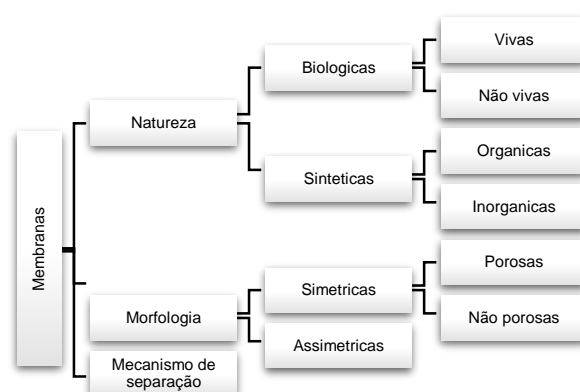


Figura 4.1 - Classificação das membranas quanto à sua natureza, estrutura e morfologia (Adaptado de: [46])

Natureza e Morfologia

O tipo de material e a estrutura da membrana são determinantes nas interações membrana com o solvente e/ou solutos, responsáveis por potenciais fenômenos de transporte preferencial de certos componentes de uma solução através da membrana, oferecendo assim vantagens de eficiência e seletividade [47].

As membranas comerciais são normalmente sintetizadas a partir de materiais poliméricos ou de materiais inorgânicos.

A polisulfona (PS) - Figura 4.2 - e polietersulfona, são amplamente utilizados hoje em dia para aplicações de microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) consequente das seguintes características favoráveis:

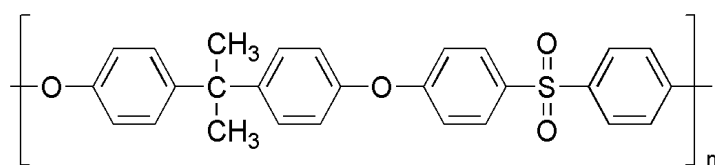


Figura 4.2 - Unidade estrutural de PS (Fonte: [48])

1. Limites de temperatura (Figura 4.3): tipicamente, estas membranas podem ser utilizadas até temperaturas de 75°C, embora alguns fabricantes sugeriram que o limite máximo possa ser de 125°C. Esta é uma vantagem principalmente para a fermentação e biotecnologia, onde a esterilidade é mantida por meio de tratamento térmico a 121°C, mas também em aplicações onde a viscosidade da corrente de processo é muito mais baixa a altas temperaturas;

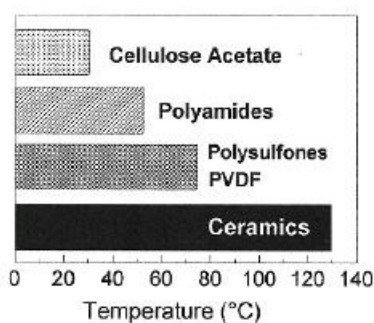


Figura 4.3- Temperaturas da estabilidade das membranas (Fonte: [46]).

2. Grandes tolerâncias de pH: PS / PES podem ser continuamente expostas a pH's de 1 a 13. Esta é definitivamente uma vantagem para fins de limpeza;
3. Elevada resistência ao cloro;
4. Fáceis de fabricar numa ampla variedade de configurações e módulos;
5. Vasta gama de tamanhos de poros disponíveis para UF e MF;

6. Boa resistência química a hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos totalmente halogenados, álcoois e ácidos. No entanto, não oferece grande resistência a hidrocarbonetos aromáticos, acetonas, éteres e ésteres [46].

Fluoreto de polivinilideno (PVDF) - Figura 4.4 -: pode ser autoclavado e a sua resistência química a solventes comuns é muito boa. A membrana é hidrofóbica, embora algumas membranas de PVDF tenham a sua superfície modificada para a tornar mais hidrofílica. Este é também um material muito popular para MF e UF, e têm uma melhor resistência ao cloro do que a família das polisulfonas [46].

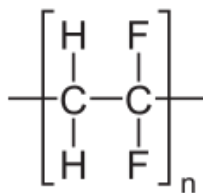


Figura 4.4 - Unidade estrutural de PVDF (Fonte: [49])

Outros polímeros que proporcionam melhorias significativas a nível de resistência mecânica, química e térmica das membranas são, o polipropileno, a poliamida e o poliacrilonitrilo. Relativamente aos materiais inorgânicos, estes podem ser metálicos ou cerâmicos (cerâmicos: tais como alumina, zircónio, sílica e hematite, estas membranas apresentam maior vida útil e permitem operar em intervalos alargados de pH e temperatura) [50].

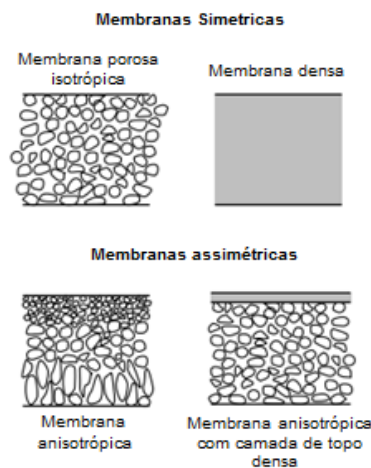


Figura 4.5 - Diagrama esquemático das principais simetrias de membranas (Adaptado de [51]).

As membranas podem ser também classificadas quanto à morfologia ou estrutura (Figura 4.5). As membranas sólidas podem ser classificadas como assimétricas (anisotrópicas) ou simétricas (isotrópicas) [48,52].

A espessura de membranas simétricas (porosas e não porosas) situam-se na faixa dos 10 a 200 μm , sendo a resistência ao transporte de massa dependente da espessura total da membrana.

Uma diminuição da espessura da membrana resulta num aumento de fluxos [47], o que tem vantagens ao nível de um aumento da produtividade do processo.

O grande avanço da aplicação industrial de processos com membranas foi o desenvolvimento de membranas assimétricas, que consistem numa camada de topo densa ou de menor porosidade, com espessura entre 0,1 a 0,5 μm , suportada por uma camada porosa, com espessura de 50 a 150 μm . Neste tipo de membrana a resistência ao transporte de massa é determinada maioritariamente pela camada de topo [47]

A separação em membranas porosas ocorre principalmente por exclusão de tamanhos, de forma que as partículas maiores que o tamanho dos poros sejam retidas, e partículas menores passem pela membrana.

4.2 TRANSPORTE

O transporte de espécies seleccionadas pela membrana é conseguido através da aplicação de uma força motriz, que podem ser gradientes de pressão total, concentração, potencial elétrico ou temperatura, através da membrana.

O que distingue as membranas onde a força motriz é a diferença de pressão total entre os compartimentos (como a microfiltração, a ultrafiltração e a nanofiltração) é a aplicação de pressão hidráulica do lado da alimentação, sendo que a pressão do lado do permeado é a pressão atmosférica. No entanto, a natureza da própria membrana controla os componentes que são retidos, como mostrado na Figura 4.6 [46].

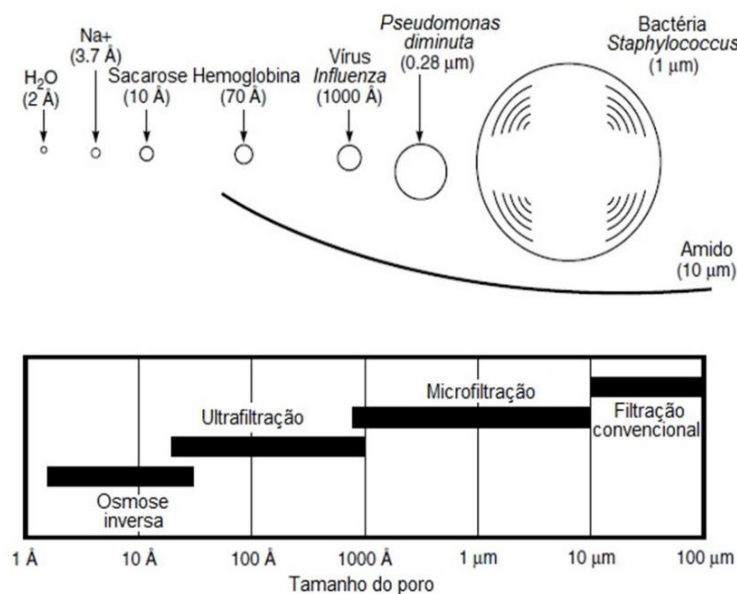


Figura 4.6 - Comparação do tamanho de partículas com o tamanho de poros de membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz (Adaptado de [52]).

Partindo da microfiltração, passando por ultrafiltração até à nanofiltração as partículas ou moléculas separadas diminuem e consequentemente o tamanho de poro das membranas tem de ser mais pequeno. Isto implica que a resistência das membranas à transferência de massa aumenta, e por consequência a pressão aplicada tem de ser superior para manter o mesmo fluxo [47].

De uma maneira geral todas as partículas maiores que o maior tamanho do poro da membrana serão retidas pela membrana. As partículas menores que o maior tamanho do poro serão parcialmente retidas, dependendo da distribuição dos tamanhos dos poros da membrana [47].

A classificação das membranas é normalmente de acordo com o tamanho dos componentes a separar, e assim, o tamanho da partícula na microfiltração é especificado em micrómetros. No entanto nas membranas de ultrafiltração e nanofiltração é habitual a referência ao *molecular weight cut-off (MWCO)* ou limite de corte em vez de tamanho de partícula. O *MWCO* refere-se ao menor peso molecular do soluto (em daltons) que é 90% retido pela membrana [46], que se aplicam a um determinado soluto, num determinado solvente.

4.2.1 Microfiltração

A microfiltração (MF) é o processo de separação por membranas mais parecido ao processo de filtração convencional. Esta utiliza membranas porosas com diâmetro médio de corte dos poros entre 0,05 e 10 μm , o que a torna ideal para separar partículas em suspensão e microemulsões [47].

Por se tratar da maior faixa de tamanho médio de corte, um processo com membranas de MF requer uma menor diferença de pressão aplicada (força motriz). Diferença de pressões aplicadas nos processos que usam MF estão entre 0,1 e 2 bar [46].

4.2.2 Ultrafiltração

A ultrafiltração (UF) pode ser considerada como um método para purificar e simultaneamente, concentrar, mas também como método de fracionamento de macromoléculas ou suspensões coloidais finas [46].

A ultrafiltração não é fundamentalmente diferente da microfiltração, diferindo desta pelo tamanho de poro, entre 0,05 μm a 1 nm. A diferença de pressão aplicada nesses processos é de 1 a 10 bar [47], podendo ir até 20 bar.

As membranas comerciais de UF têm maioritariamente uma estrutura assimétrica com uma camada de topo menos porosa (e mais fina que o suporte, mais poroso), e consequentemente uma maior resistência hidrodinâmica [47].

4.2.3 Configuração das unidades de membranas

Os processos com membranas podem ser operados com configuração transversal (*dead-end*) ou tangencial (*crossflow*) (Figura 4.7).

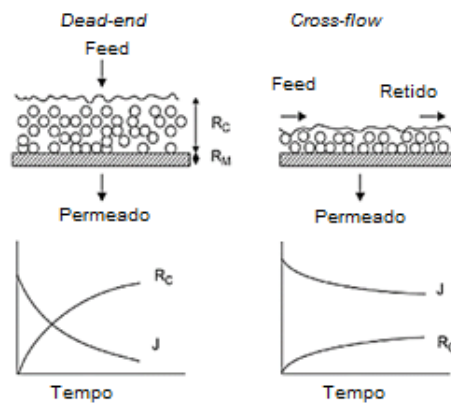


Figura 4.7 - Configuração *Dead-End* (esquerda) e *Cross-flow* (direita) (Adaptado de [52])

A concepção mais simples de operação é o *dead-end*. Neste tipo de operação, a corrente de alimentação é escoada perpendicularmente à parede da membrana, o que implica que a concentração dos componentes rejeitados na alimentação aumente e consequentemente a qualidade do permeado diminua com o tempo [47]. As partículas acumulam-se na superfície da membrana e a pressão requerida para manter o fluxo aumenta, até que a membrana tem de ser limpa ou no limite substituída [51].

Na configuração tangencial, *cross flow*, a solução flui paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. A configuração *cross-flow* permite uma hidrodinâmica do lado da alimentação muito mais eficiente em termos de transporte de solutos através das membranas.

A configuração tangencial reduz a tendência para a colmatção da membrana [48,52].

O equipamento necessário para a configuração tangencial é mais complexo quando comparado com um processo *dead-end*, porém a vida útil da membrana é muito maior [51].

Configuração das membranas

As membranas são utilizadas com diversas configurações: tipo planar, tubular, fibras ocas e em espiral (Tabela 4.1).

As membranas planares formam uma configuração do tipo “*plate and frame*”, isto é, são dispostas paralelamente, separadas por espaçadores e suportes porosos. A configuração tubular é constituída por tubos de material polimérico ou cerâmico, inseridos dentro de módulos de geometria cilíndrica. As fibras ocas são usadas na forma de cartuchos contendo centenas de fibras de pequeno diâmetro (interno) que variam entre 100 a 500 μm .

A configuração em espiral é uma das mais comuns nas indústrias que operam com processos de separação por membranas, principalmente MF e UF, por serem configurações muito compactas. É constituída por membranas planares, suportes e espaçadores que são fixados e enrolados em redor de um tubo coletor central por onde flui o permeado.

Tabela 4.1 - Tipo de configuração (Fonte: [50])

Parâmetro	Tipo de configuração			
	Tubular	Planar	Espiral	Fibras ocas
A/V [m²/m³]	Baixo	→		Muito elevado
Investimento	Elevado	←		Baixo
Colmatação	Baixo	→		Muito alto
Limpeza	Fácil	→		Muito difícil
Caudal	Muito elevado	←		Muito baixo
Custos operação	Altos	←		Baixos

4.3 EFICIÊNCIA

O desempenho ou eficiência de uma membrana é determinada por dois parâmetros: a seletividade e o fluxo. A seletividade é por definição a razão de permeabilidades do soluto que está a permear relativamente ao solvente (situação mais normal) ou a outro soluto. A seletividade está relacionada com o coeficiente de rejeição, R (%), (eq. 4.1) em que C_F representa a concentração do soluto na alimentação inicial, o concentrado ou retido (C_R) e o permeado (C_P).

A corrente do retido é essencialmente constituída por partículas e solutos rejeitados pela membrana, cuja concentração C_R é superior à C_F , enquanto a de permeado é constituído pelo solvente ou solução clarificada [47].

$$R (\%) = 1 - \frac{C_P}{C_F} \times 100 \quad (4.1)$$

Esta retenção é, na verdade, a retenção observada, pois a retenção intrínseca considera a concentração na superfície da membrana (C_M), que é difícil de ser determinada.

O fator de concentração, FC , (equação 4.2) indica o quanto o componente foi concentrado em relação à sua concentração inicial.

$$FC = \frac{V_F}{V_F - V_P} \quad (4.2)$$

Em que V_F é o volume da alimentação inicial e V_P o volume do permeado.

Fluxo permeado e permeabilidade hidráulica

O fluxo é definido como a razão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área e por unidade de tempo. Para o caso de fluxo volumétrico (J), a equação 4.3 define o volume que permeia por unidade de tempo (Q) e unidade de área de permeação (A). As unidades de fluxo volumétrico são geralmente representadas por [Lm⁻²h⁻¹] ou [ms⁻¹].

$$J = \frac{Q}{A} \quad (4.3)$$

Como foi referido em cima o movimento de qualquer espécie através da membrana é causado pela ação de uma ou mais forças motrizes sobre os componentes da alimentação. Para o caso de membranas porosas, a força motriz é a pressão transmembranar (Δp); e o fluxo (J), por sua vez, é determinado pela pressão transmembranar e pela resistência da membrana (ou pela sua permeabilidade).

A proporcionalidade entre o fluxo (J) e a força motriz é dado pela equação 4.4:

$$J = -C \frac{dX}{dx} \quad (4.4)$$

Em que o C é o coeficiente de fenomenológica e a força motriz é expressa como gradiente de X (temperatura, concentração e pressão). Para o caso de estudo, em que a pressão é a força motriz, o coeficiente fenomenológico é a permeabilidade (L_p) dado pela lei de *Darcy* (eq.4.5) [47].

$$J = L_p \Delta p \quad (4.5)$$

Onde: J é o fluxo permeado [$\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$], L_p é a permeabilidade [$\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$] e Δp é a pressão transmembranar [bar]

A permeabilidade depende das características da membrana (material e morfologia) e da solução e da temperatura de operação. Quando o fluido é a água, L_p é chamada permeabilidade hidráulica. A medida da permeabilidade hidráulica serve para caracterizar a membrana, além de indicar o grau de integridade da mesma [47].

O fluxo através da membrana é fortemente influenciado pela temperatura da solução de alimentação, uma vez que o fluxo é função da viscosidade dinâmica da solução que, por sua vez, é função da temperatura.

Outros parâmetros importantes que afetam o fluxo através da membrana são o pH e a força iónica; o efeito de cada um deles, entretanto, varia muito em função da solução de alimentação e da membrana utilizada. Estes parâmetros influenciam, principalmente, a solubilidade dos componentes da alimentação, alterando as interações entre essa solução e a membrana.

4.4 POLARIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

Geralmente o fluxo de permeado apresenta um declínio inicial deste devido a diversos fenómenos que criam condições favoráveis à colmatação da membrana. Por dificuldade de transferência de massa da alimentação até à interface da membrana, vai-se criar uma camada estagnante perto da membrana, de transporte difusivo que representa uma resistência ao transporte. Como consequência, formar-se-á uma camada concentrada na interface da mesma que oferecerá uma resistência adicional à transferência de massa. Este fenómeno designa-se por polarização da concentração.

O limite da polarização da concentração pode ser a formação de um depósito de uma camada de sólidos na superfície da membrana [51], o que causa a diminuição da permeabilidade da membrana e do fluxo do permeado.

A colmatção pode ocorrer de diversas maneiras: colmatção intra e inter poro; na intra o bloqueio dos poros acontece por partículas com tamanho semelhante ao do poro; na inter por adsorção de partículas na superfície ou na matriz da membrana, que causa redução do tamanho ou bloqueio do poro. Todos os tipos de colmatção podem ocorrer no mesmo sistema de membranas [47] [51] (Figura 4.8).

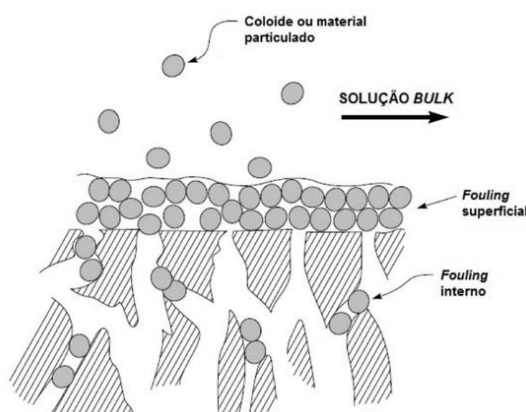


Figura 4.8 - Colmatção intra e inter poro em membranas de UF (Adaptado de: [51])

A polarização da concentração é um fenômeno inerente aos processos de transporte seletivo, sendo geralmente reversível no fim da operação. Em escala laboratorial, esta pode ser minimizada aumentando-se a velocidade de filtração do fluído (devido ao aumento da turbulência) [47]. A colmatção também pode ser controlada através de outros procedimentos: como a aplicação de gradientes de pressão mais reduzidos ou atuando a nível da composição química da superfície das membranas de forma a alterar as interações soluto-superfície da membrana [51].

Embora todos os aspetos mencionados em cima possam reduzir a colmatção, métodos de limpeza são sempre utilizados na prática. Podem ser distinguidos 3 tipos de limpeza: limpeza hidráulica (contra lavagem), limpeza mecânica e por último a limpeza química e elétrica [47].

Capítulo 5

5. ESTADO DA ARTE

Atualmente, a clarificação por recurso ao carvão ativado e filtração em filtros rotativos de vácuo (FRV) é vantajosa por ser uma solução robusta, bastante estabelecida na indústria e flexível, ou seja, estes filtros podem ser ajustados a diferentes alimentações. Contudo, existem várias desvantagens associados a este equipamento, tanto numa perspetiva económica, operacional, como de qualidade, segurança alimentar e ambiental [53].

Mais concretamente, o FRV requer um elevado consumo de adjuvante de filtração e de carvão por tonelada de xarope filtrado. Estes materiais auxiliares após utilização constituem um resíduo do processo. O destino deste resíduo pode ser o aterro ou em alternativa a sua utilização na fertilização de terras. Embora a segunda opção seja ambientalmente mais vantajosa, ambas representam custos consideráveis. Há ainda a considerar uma elevada perda de glucose, adsorvida no carvão.

A utilização da terra de diatomáceas implica custos de conservação dos equipamentos; sendo um composto abrasivo, as fábricas podem ter de substituir frequentemente os equipamentos periféricos tais como as tubagens, válvulas e bombas. Além disso, o desgaste contínuo do bolo filtrante leva a que os filtros sejam continuamente revestidos, o que resulta em manutenções adicionais [46]. Entre outras desvantagens estão também os elevados custos inerentes para manutenção deste equipamento; a rutura do *bolo* de filtração, que implica interromper a operação para repor o pré-revestimento perdido durante a operação e ao consumo elevado de terra de diatomáceas.

Surge então na década de 90, um grande desenvolvimento da tecnologia de microfiltração como substituição da RFV, não só na clarificação de xaropes de glucose, mas também na indústria de sumos de frutas, bebidas alcoólicas, biotecnologia (Tabela 5.1).

A qualidade do xarope clarificado por MF é superior em termos de durabilidade, turvação (menor que 1 NTU sem sólidos suspensos), cor e limpeza microbiológica comparativamente à

convencional filtração [46]. O uso de MF ou UF com tamanhos de poro nominal de 0,01 a 0,1 μm irá fornecer a pasteurização, sem uso de calor, como a maioria dos microrganismos são maiores do que este tamanho de poro [1].

Tabela 5.1 - Revisão da purificação por MF nos xaropes de glucose 95-E

Tipo de Membrana MF	Xarope (95 DE)	TMP [bar]	T [°C]	J [$\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$]	R proteína (%)	Ref.
Membrana Cerâmica; 0,2μm (Ceramem starch hydrolysate, Corporation, Waltham, MA, U,S,A.)	pH= 4,43 Cor=16,63 μ =1,24 cp 29,09% m,s Azoto=0,0131% Gordura=0,08% Cinza=0,052%	1,7	60		$R=0,155\text{Ln}(X) + 0,0858$ em que X é FC	[55]
Membrana Cerâmica; 0,2μm Membralox 1T1-70-250LI, U,S, Filter, Warrendale, PA)	pH=4,17 29,09% m,s 0,25% Sólidos Azoto=243 ppm	1,03		178		[54]
Membrana Cerâmica α-alumina; 0,2μm (Membralox IP19-40, US)	pH=4,3 29,1% m,s	2,0				[56]
Membrana Cerâmica (alumina-silicate) CM05	$\rho = 1.04 \text{ g/ml}$ 20°Brix	0,5	60	$J_0=136,2$ $J=28,5$	R=80%	[2]

A filtração por membranas elimina o problema do revestimento dos filtros, que simultaneamente elimina todos os problemas de aquisição, manuseamento e eliminação relativos ao uso da terra de diatomáceas. Esta também reduz desgaste dos equipamentos da fábrica e diminui os tempos de imobilização do equipamento nesta, o que reduz significativamente os custos de operação [46].

A Microfiltração tem uma necessidade de mão-de-obra reduzida o que reduz bastante os custos de mão-de-obra. A barreira seletiva desta membrana resulta numa clarificação consistente, aquando comparada com o xarope proveniente do filtro de vácuo [46].

O impacto económico nas unidades que seguem a clarificação também é relevante, sendo que o xarope microfiltrado ou ultrafiltrado pode reduzir os consumos de carvão ativado no processo a jusante até 60-70% e a permuta iónica cerca de 20-30%. Estas reduções, juntamente com a eliminação das terras de diatomáceas, resultam numa poupança anual considerável [46].

A principal desvantagem associada à microfiltração em membranas é a modificação das suas propriedades estruturais devido a colmatação resultando numa diminuição significativa no fluxo do permeado o que pode reduzir a produtividade da membrana e o seu tempo de vida [2].

Relativamente a colmatação, Singh & Cheryan, 1997, sugerem que o fluxo possa ser melhorado pelo aumento do pH (para $\text{pH}>8$) do xarope, concluindo ainda que, este melhorou

significativamente quando o pH do hidrolisado foi ajustado para 10, mas a melhoria foi acompanhada pela mudança de cor do permeado. No entanto, num processo de refinação comercial, o xarope clarificado é subseqüentemente processado com carvão ativado, que poderá remover a cor [54].

Ainda sobre a colmatação, Almandoz et al, 2010 sugerem que para reduzir o decaimento do fluxo no permeado pode ser aplicada contra lavagem. Este procedimento permite melhorar o desempenho da membrana CM05 durante os testes de clarificação, resultando num aumento de quatro vezes o fluxo [2].

É de salientar que o processo que utiliza exclusivamente membranas de microfiltração é também desvantajoso uma vez que este processa um xarope com elevado teor de matéria insolúvel e que requer elevada limpeza da membrana. Este também pode implicar a utilização da difiltração para reduzir as perdas de açúcar [53].

Por todas estas razões é cada vez mais investigado um processo que combine duas ou mais operações unitárias, podendo ser estas uma decantação/pré-filtração seguida por uma ultrafiltração em membranas. Esta primeira operação unitária oferece vantagem na medida em que remove grande parte da lama com pouca perda de glucose, o que aumenta significativamente o rendimento do processo.

De acordo com a patente EP 1 720 625 B1 publicada em 2005, com a Cerestar Holding como requerente, a unidade de filtração compreende uma alimentação múltipla a uma bateria de microfiltração e um decantador trifásico. O decantador trifásico está instalado no meio da microfiltração. As membranas aplicadas na bateria de microfiltração são membranas cerâmicas com camadas de filtração com um tamanho de poro de 0,050 μm e 0,8 μm . O filtrado a partir da bateria de microfiltração é separado num decantador trifásico numa fase pesada, de uma fase líquida intermédia e uma fase leve. A fase intermédia e a pesada são finalmente tratadas numa unidade de ultrafiltração [20].

De acordo com a patente US 8.877.920 B2 publicada em 2014, com a Alfa Laval Corporate AB como requerente, o método descrito para a purificação é compreendido em vários passos: inicia-se com uma separação da fase pesada e da fase leve dos hidratos de carbono por decantação, filtração do restante líquido, sendo o filtro capaz de reter partículas mais grosseiras enquanto permite a passagem de partículas com um diâmetro inferior a 100 μm ; por fim ultrafiltração com uma membrana polimérica de polisulfona com um MWCO de 100 kDa [58].

Capítulo 6

6. ANÁLISES E MÉTODOS

6.1 METODOLOGIA

O objetivo deste trabalho foi a otimização do processo de clarificação existente considerando como alternativa aos processos atuais, a utilização de filtração por membranas. Foi considerada a avaliação da eficiência da remoção dos contaminantes presentes nos xaropes de Glucose de 95 DE convertidos por hidrólise enzimática, de modo a manter ou mesmo apresentar uma melhoria na qualidade do xarope.

A componente experimental desta dissertação iniciou-se pela caracterização do xarope à saída dos tanques de sacarificação, Figura 6.1, que alimenta as unidades de filtração, mais concretamente ao filtro de vácuo e, posteriormente, ao filtro de velas. É caracterizado também a corrente de saída do filtro de vácuo e o de velas.

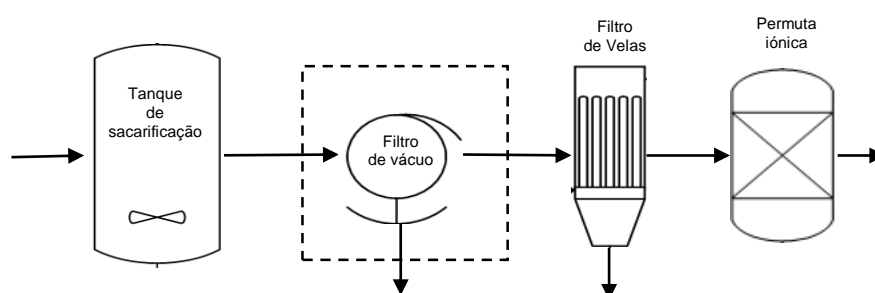


Figura 6.1- Processo atual

Após a completa caracterização do xarope na situação atual, foi estudada a aplicabilidade da tecnologia de membranas a este processo e caracterizado o xarope obtido por esta via para permitir a comparação entre os dois processos.

Na tecnologia de membranas, a existência de sólidos/ matéria insolúvel prejudica o desempenho da membrana, assim sendo, procedeu-se ao estudo das possíveis alterações processuais a

montante desta unidade com a introdução de um pré-tratamento para promover a remoção destes sólidos e que permitam aplicação de microfiltração e/ou ultrafiltração. As operações testadas foram a decantação do xarope não clarificado, e a pré-filtração do subnadante. Paralelamente foram testados valores do pH, por adição de carbonato de cálcio, de modo a avaliar a sua influência na eficiência das operações de pré-tratamento preconizadas. Os testes foram realizados na hipótese da implementação das operações representadas no seguinte diagrama (Figura 6.2).

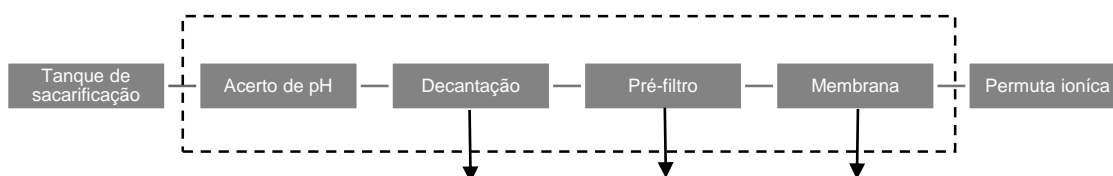


Figura 6.2 – Metodologia do trabalho

A solubilidade das proteínas depende de vários fatores, destacando-se entre eles a presença das cargas elétricas ao longo da molécula. A existência de uma carga positiva ou negativa determina a interação com a solução, além de estabelecer um estado de repulsão entre as próprias moléculas de proteína, aumentando a interação com o solvente e, conseqüentemente, favorecendo a solubilidade [58].

No ponto isoelétrico existe um equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas, o que gera uma situação em que as forças de repulsão entre as moléculas de proteína e as forças de interação com o solvente são mínimas. Assim, as proteínas vão formando aglomerados que, cada vez maiores, tendem a precipitar. É importante destacar que essa diminuição de solubilidade varia de proteína para proteína [58].

Aplicação das membranas

Como ponto de partida para a aplicação das membranas, é geralmente escolhido um *Molecular Weight Cut-Off (MWCO)*, relacionado com o tamanho do poro que é esperado para reter os compostos enquanto permitem a passagem de outro. Para os hidratos de carbono que neste caso são mais pequenos que as proteínas, a separação é conseguida pela escolha da membrana que tem um tamanho de poro ou a *MWCO* que é menor que a massa molecular da proteína ou outra macromolécula a ser removida da solução.

Relativamente ao material, como revisto no estado da arte, embora as membranas cerâmicas em estudos anteriores tenham obtido resultados promissores, estas apresentam desvantagem de alto custo de fabricação e reduzido tempo de vida por serem materiais duros e quebradiços com baixa resistência ao impacto. Desta forma, as membranas utilizadas nos ensaios desta dissertação são membranas poliméricas (Tabela 6.1).

Tabela 6.1 – Caracterização das membranas MF e UF utilizados no estudo

	MF		UF			
Membrana (Ref.)	MKF-603	MP005	HFM-180	US100	UP150	UP010
Tamanho de poro nominal (μm)	0,1	0,05	(i)	(i)	(i)	(i)
MWCO (kDa)	(i)	(i)	100	100	150	10
Material	PES	PES	PVDF	PSUH	PES	PES
Pressão máxima (bar)	9,7		9,7			
Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)	80	95	60	95	95	95
Faixa de pH	2-10	1-14	2,5-10,5	1-14	1-14	
Fabricante	Koch	Nadir®	Koch	Nadir®	Nadir®	Nadir®

(i) – não aplicável

As condições experimentais consistiram na filtração *dead-end* com agitação magnética, no sistema *Amicon® Stirred* (Tabela 6.2). Utilizou-se um banho termostático para regular a temperatura do ensaio, um manômetro para indicação da pressão de entrada no sistema, uma válvula de controlo de pressão e uma balança com *software* de aquisição de massa *on-line*. O volume de xarope utilizado para todos os ensaios foi de 250ml com uma agitação de 100rpm (Figura 6.3).

Tabela 6.2 - Especificações da *Amicon® Stirred* (Adaptado de: [59])

Número de catálogo	UFSC40001
Volume máximo de trabalho, ml	400
Diâmetro da membrana, mm	76
Área da membrana efetiva, cm^2	41,8
Volume <i>Hold-up</i> , MI	<1,25
Altura, cm	18,7
Base, cm	9,9
Peso, g	390

Compactação da membrana e Permeabilidade Hidráulica

Quando submetida à pressão, a membrana sofre deformação mecânica, causando um adensamento da sua microestrutura e, conseqüentemente, o fluxo permeado diminui. Para distinguir a redução do fluxo permeado devida à compactação daquela devida à polarização por concentração, a membrana é compactada com água destilada antes da realização dos testes [47].

Na compactação, a membrana deve ser submetida a uma pressão maior do que a de operação, para garantir que a membrana não sofrerá compactação durante o ensaio. No presente trabalho, a compactação da membrana foi realizada a 1,2 e 2 bar.

Para verificar que a membrana foi compactada ao máximo na pressão utilizada, foram feitas sucessivas medidas de fluxo de permeado, até que este ficasse constante.

A membrana foi caracterizada quanto à sua permeabilidade hidráulica com água destilada, antes do ensaio, para isso, foram realizadas medidas de fluxo permeado sob diferentes pressões. O fluxo permeado foi medido cronometrando-se o tempo para permear 10 gramas. As pressões utilizadas foram de 0,3; 0,5; 0,7 e 1 bar a uma temperatura de 60°C.



Figura 6.3 – Montagem experimental

6.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Os ensaios necessários ao presente estudo foram realizados à escala laboratorial nas instalações da COPAM, Laboratório de Controlo de Qualidade, recorrendo e adaptando os métodos e técnicas experimentais implementadas na empresa e nas instalações da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Foram utilizadas as seguintes técnicas experimentais implementadas no laboratório do Departamento da Qualidade, tabela 6.3, para a caracterização dos xaropes de glucose: distribuição de sacarídeos, determinação de matéria seca, concentração de cálcio, pH e teste de amido. As outras técnicas utilizadas foram adaptadas a partir das técnicas existentes para controlo do processo e dos produtos da COPAM (xaropes de glucose, xaropes de glucose-

frutose, amidos e coprodutos) quer em fase de processamento quer em produto final. Todos os equipamentos e métodos utilizados estão apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Equipamentos e Metodos

Análise	Método	Equipamento
Matéria Seca	Índice Refração	Refratômetro: IR index instruments automatic refractometer GPR 11-37
Humidades	Gravimétrico	Balança analítica: Mettler AE240 Estufa: Heraeus UT5050K Exsicador Balança: XM60 Precisa (max:124g d=0.001g)
Matéria insolúvel	Filtração Gravimétrica	Suporte de filtração e Bomba vácuo: Estufa: Heraeus UT5050K Exsicador Balança analítica: Mettler AE240 Outros: Papel de filtro Whatman nº 1
Distribuição de Sacarídeos	Cromatografia líquida de alta pressão	HPLC: Waters 515 HPLC pump; 717plus Autosampler; 2414 Refractive index detector
Determinação de Proteínas	Digestão de <i>Kjeldahl</i>	Büchi: Digestion Unit K-424; Scrubber b-414; Kjeiflex k-360 Balanças analíticas: Mettler PJ3000
Determinação de Lípidos	Método de <i>Soxlet</i>	Balança analítica: Mettler AE240 Estufa: Heraeus UT5050K Mantas: Gerhardt
Determinação de Cinzas sulfatadas	Gravimetria	Balança analítica: Mettler AE240 Mufra: Lenton Furnances Estufa: Heraeus UT5050K
pH	Potenciométrica	Medidor: WTW
Condutividade		
Viscosidade		Viscosímetro: Brookfield
Hidroximetilfurfural	Espectrofotometria	Espectrofotómetro: U-2800 spectrophotometer
Cor	Espectrofotometria	
Turbidez	Espectrofotometria	

Matéria seca ou matéria solúvel

CONFIDENCIAL

Matéria insolúvel ou Sedimentos

CONFIDENCIAL

Humidades

CONFIDENCIAL

Distribuição de sacarídeos (HPLC)

CONFIDENCIAL

Tabela 6.4 – Tempo de retenção - HPLC

Componente	tr(min)
Frutose DP ₁ (-)	CONFIDENCIAL
D-Glucose DP ₁ (+)	
Maltose DP ₂	
Maltotriose DP ₃	

Dextrose Equivalente

CONFIDENCIAL

Determinação de Proteínas

CONFIDENCIAL

Determinação de Lípidos

CONFIDENCIAL

Determinação de Cinzas sulfatadas

CONFIDENCIAL

Teste de amido

CONFIDENCIAL

Tabela 6.5 – Teste de amido

Cor/amostra	H95	Isoglucose
Preto	CONFIDENCIAL	
Azul		
Vermelho/violeta		
Castanho		
Verde		
Amarelo		

pH

CONFIDENCIAL

Condutividade

CONFIDENCIAL

Dióxido de enxofre

CONFIDENCIAL

Cloretos

CONFIDENCIAL

Cálcio e magnésio

CONFIDENCIAL

Cor

CONFIDENCIAL

Turbidez

CONFIDENCIAL

Capítulo 7

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos em cada uma das etapas do presente trabalho no seguinte formato: testes preliminares, essenciais para o conhecimento prévio da alimentação; resultados obtidos nos experimentos nas unidades de filtração e purificação.

7.1 CARACTERIZAÇÃO DO XAROPE SACARIFICADO

Procedeu-se à caracterização de vários lotes de xarope de glucose de 95DE, recolhidos de depósitos de sacarificação diferentes, em dias diferentes partir do mesmo processo de produção. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Caracterização do xarope

<p>CONFIDENCIAL</p>

O xarope (Figura 7.1) foi caracterizado em aproximadamente 35% de sólidos totais ($34,6\% \pm 0,3$ de matéria solúvel e $0,296 \pm 0,020$ de matéria insolúvel), com um DE de $97,55 \pm 0,13$, e uma viscosidade entre 2,5 - 3,0 cp e densidade de $1,07 \pm 0,03$ g/ml a 60°C . Os elevados desvios padrões (dispersão em relação à média) apresentados sugerem que a composição final do xarope pode depender de alguns fatores associados às condições de liquefação e reação de hidrólise tais como o pH, temperatura, concentração enzimática e tempo de reação. No caso do teor de proteína, gordura e cinzas estes podem depender da fonte de amido.

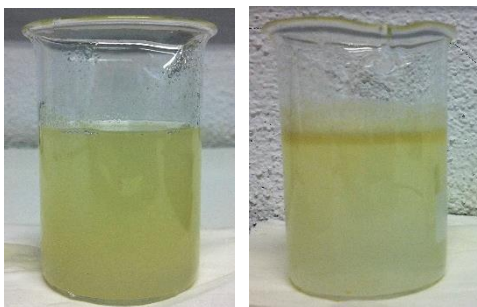


Figura 7.1 – Xarope de glucose de 95DE, esquerda: agitado; direita: em repouso

7.2 PRÉ-TRATAMENTO

A quantidade de matéria insolúvel presentes no xarope revelou ser um impedimento na aplicação direta da membrana. Assim, procedeu-se ao estudo de unidades operatórias a montante desta com o intuito de aumentar a eficiência deste processo.

7.2.1 Acerto do pH

Na Figura 7.2 é apresentada a relação entre o aumento do pH do xarope não clarificado com o aumento de resíduo recuperado num pré-filtro de $100\mu\text{m}$. A precipitação e floculação da matéria solúvel a pH alcalino, leva ao aumento da quantidade da matéria insolúvel, o que facilita a sua separação. Posteriormente, foi efetuado um estudo referente à cor do xarope, no qual se verifica um aumento da cor amarela do xarope relacionado com o aumento do valor de pH da alimentação Tabela 7.2.

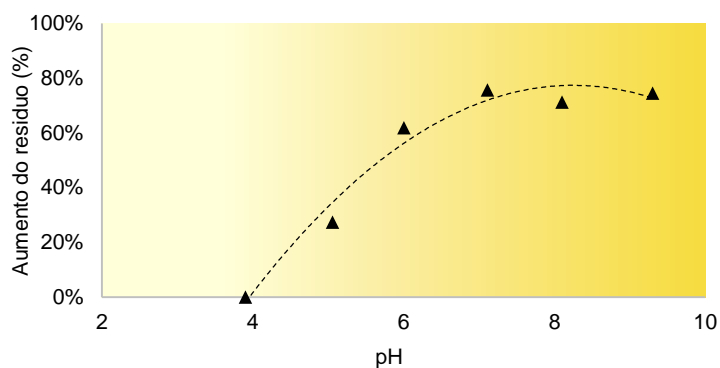


Figura 7.2 – Aumento de matéria insolúvel vs. pH

As mudanças de cor podem ser observadas visualmente a partir de pH 7. O pH 10 o xarope apresenta tom amarelo escuro.

Tabela 7.2 – pH vs. cor do xarope pré-filtrado (100µm)

pH	Cor, CPC
3,9	2,3
5	2,9
6	4,3
7	4,7
8	4,5
9	5,5
10	6,5

Em seguida são apresentados na Figura 7.3 a concentração proteica após a pré-filtração, para a gama de valores de pH estudada. Segundo a figura o aumento do pH leva a uma maior remoção de proteína. A solubilidade das proteínas depende de vários fatores, destacando-se entre eles a presença das cargas elétricas ao longo da molécula. A existência de uma carga positiva ou negativa determina a interação com a solução, influenciando a sua solubilidade [58]. No ponto isoelétrico existe um equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas, o que gera uma situação em que as forças de repulsão entre as moléculas de proteína e as forças de interação com o solvente são mínimas. Assim, as proteínas vão formando aglomerados, cada vez maiores e tendem a precipitar. É importante destacar que essa diminuição de solubilidade varia de proteína para proteína [58]. O ponto isoelétrico das proteínas dissolvidas nos xaropes de glucose é entre 4,5-5,5 [3], no entanto, segundo a figura 7.2 também o pH7 e pH10, promove a precipitação destas.

A cor e o teor de proteína são os parâmetros mais importantes na qualidade final do xarope, a relação destes com o pH foi um dos aspetos mais importantes aqui estudados. O aumento do pH mostrou-se realmente eficaz na remoção de proteína, mas sempre acompanhado pela desvantagem do aumento da cor. Assim, teriam de ser escolhidos valores de pH que permitissem a eficiência na remoção sem o aumento prejudicial da cor do xarope final, ou seja o pH5 e o pH7.

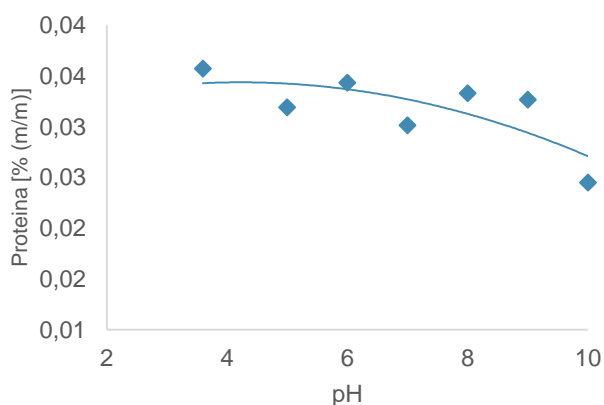


Figura 7.3 - Teor de proteína no xarope pré-filtrado (100µm) vs. pH

7.2.2 Decantação e Pré-filtro

Como revisto anteriormente o xarope pode ser parcialmente clarificado através do uso de decantadores (Figura 7.4). Esta primeira unidade operatória tem como objetivo a remoção da matéria insolúvel, presentes no xarope não clarificado.



Figura 7.4 – Decantação do xarope

A decantação permitiu a redução dos sólidos suspensos em 95,9%, mostrando-se apenas ineficaz na remoção da cor e turbidez do xarope.

A alteração do valor do pH aumentou a eficiência na clarificação do xarope, uma vez que ocorre a precipitação de coloides e, conseqüentemente facilitou a sua remoção. O total de sólidos suspensos foi reduzido em 98,0% e 98,4 % para o xarope com pH 5 e pH7, respetivamente.

A unidade de filtro serve como pré-tratamento para a unidade de filtração por membrana através da remoção de partículas grosseiras que ainda possam existir na corrente do decantado, que poderiam afetar o desempenho da unidade de membrana negativamente.

Na utilização de pré-filtros de 100 μm , obtiveram-se reduções de 40%, 100% e 25% de sedimentos associadas aos valores de pH 3,6, 5 e 7 respetivamente.

A combinação destas duas unidades, decantação e filtração, consideradas no pré-tratamento do xarope representa numa eficiência da remoção de sólidos suspensos de 97,6%, 100% e 98,8% para o pH 3,6; 5,0 e 7,0 respetivamente Figura 7.5.

Os sólidos suspensos recuperados, que constituem os resíduos de processo, foram caracterizados quanto à sua composição, que será apresentada na secção 7.4 (Figura 7.6).

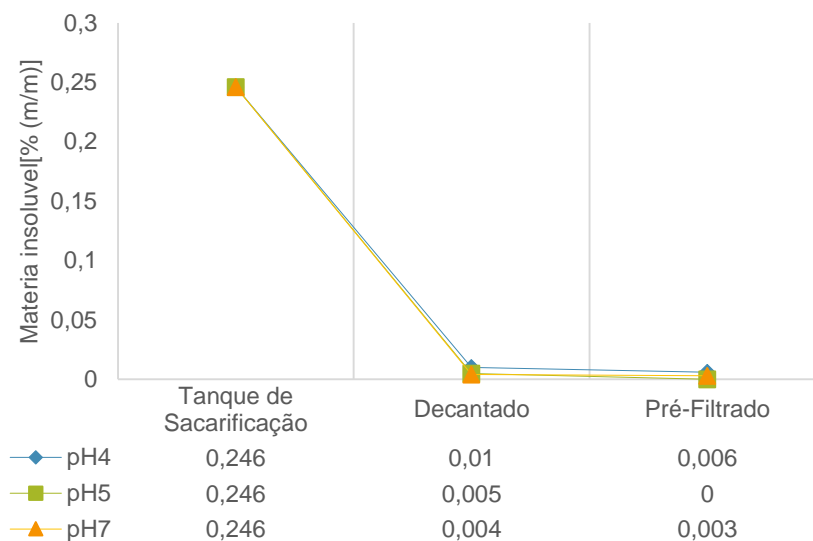


Figura 7.5 – Quantificação da matéria insolúvel

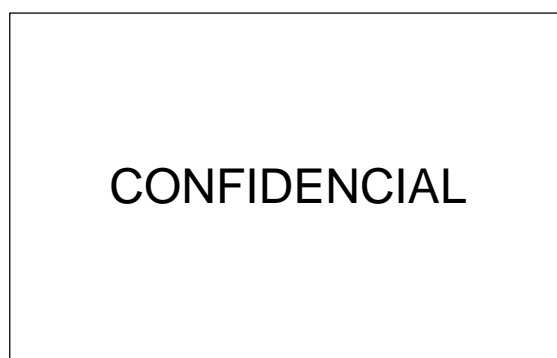


Figura 7.6 – Resíduo do processo

A Tabela 7.3 expressa a eficiência destas duas unidades operatórias na remoção de proteína em função do pH, para todos os ensaios realizados. A remoção de proteína mostra-se mais eficiente a pH 7.

Tabela 7.3 – Percentagem de remoção de proteína

	Decantação	Pré-filtro	Total
pH 4	62,6 ± 6,8	13,3 ± 2,9	67,6 ± 5,4
pH 5	65,1 ± 7,4	9,0 ± 4,5	68,4 ± 5,3
pH 7	66,5 ± 8,1	6,9 ± 0,9	68,8 ± 7,2

7.3 TECNOLOGIA DE MEMBRANAS

Uma vez removido a matéria insolúvel, o objetivo desta unidade é a remoção da cor, turbidez e outros contaminantes solúveis no xarope (proteína solúvel por ex.).

7.3.1 Otimização dos parâmetros operacionais

Para a otimização de um processo de membranas são necessárias avaliações dos efeitos das condições operacionais, como a temperatura, a pressão transmembranar, o pH, e o tipo de membrana (material e morfologia).

A permeabilidade hidráulica relacionada com o fluxo do permeado e a qualidade final do permeado são os critérios principais para a seleção das condições operacionais.

Os efeitos destas condições operatórias foram estudados para várias amostras de xarope obtidas em dias diferentes a partir do mesmo processo. Serão a partir de agora referenciados como Xarope1, Xarope2 e Xarope3.

7.3.1.1 Influência da temperatura

O aumento da temperatura leva uma redução da viscosidade cinemática de uma solução, o que faz com que a resistência externa à transferência de massa seja menor, influenciando assim a permeabilidade da membrana.

As condições iniciais para o estudo deste parâmetro foram uma pressão transmembranar de 1 bar e pH não modificado, i.e., pH do depósito de sacarificação em questão. Relativamente à membrana utilizada nestes estudos, recorreu-se ao estado da arte para tomar esta decisão. Apesar de tradicionalmente ser aplicada a microfiltração em membranas cerâmicas quando é aplicado um pré-tratamento a montante do processo, é referida a utilização de uma membrana de 100kDa de polisulfona [57]. Foi então selecionada a membrana polimérica US100, com de MWCO de 100kDa de polisulfona com tratamento hidrofílico. Esta última característica, favorece à partida o seu uso nesta dissertação, dado que um dos objetivos é eliminar os lípidos, compostos maioritariamente hidrofóbicos, e assim, promover a rejeição de gorduras.

A influência da temperatura (50 e 60°C) na permeabilidade é apresentada na Figura 7.7 e Figura 7.8.

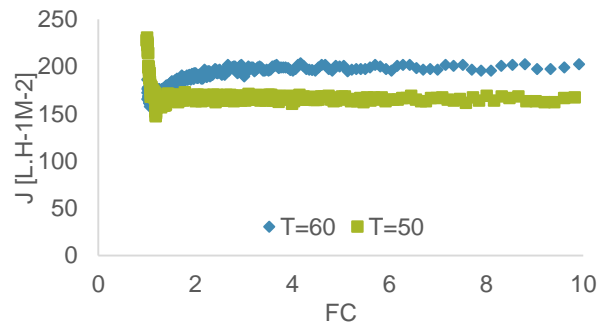


Figura 7.7 – Influência da temperatura no Fluxo [L.h⁻¹.m⁻²] vs. fator de concentração (Xarope2; pH3,6; p:1bar; UF:100kDa PSUH)

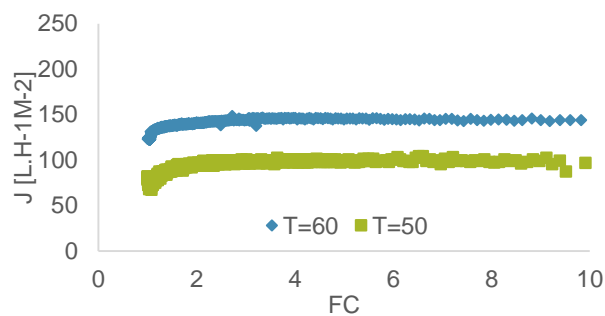


Figura 7.8– Influência da temperatura no Fluxo [L.h⁻¹.m⁻²] vs. fator de concentração (Xarope3; pH3,6; p:1bar; UF:100kDa PSUH)

Ambos os ensaios mostram que a diminuição na temperatura afetou o fluxo de permeado e a permeabilidade da membrana (Tabela 7.4) da mesma maneira, demonstrando que independentemente do depósito da alimentação, o efeito da temperatura na permeabilidade da membrana é constante.

Tabela 7.4 – Permeabilidade no estado estacionário [Lh⁻¹.m⁻².bar⁻¹], rejeição da proteína (%) vs. temperatura

	Temperatura [°C]	$L_{p\infty}$ [Lh ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹]	R _{Proteína} %
Xarope2	50	167	70
	60	203	72
Xarope3	50	101	79
	60	137	78

Quanto às rejeições de proteína (Tabela 7.4), estas foram inferiores no xarope2, para todos os valores testados. No entanto, não se conseguiram retirar conclusões sobre a eficácia na remoção de proteína com diminuição da temperatura, uma vez que a variação pode estar associada ao tanque em questão ou apenas à exatidão do método de análise de proteína. A Figura 7.9 mostra o teor final de proteína [% (m/m)] na unidade de ultrafiltração, como nas unidades a montante desta.

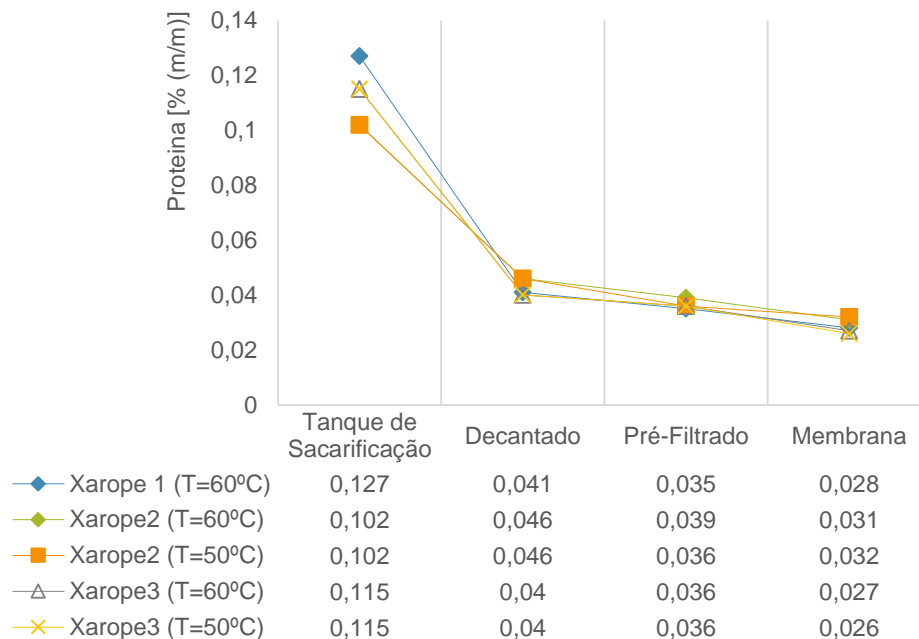


Figura 7.9 - Quantificação do teor de proteína vs. Temperatura

Apesar das vantagens a nível do fluxo, não foram estudadas temperaturas superiores a 60°C, dado que a temperatura nos tanques de sacarificação varia entre os 50 e os 60°C. O seu aumento, significaria a instalação de um permutador de calor antes da unidade de UF e aumentaria significativamente o consumo energético do processo. Este aumento teria também desvantagem a nível da cor do permeado final. Conclui-se assim que o valor de temperatura otimizado é 60°C, pelo aumento dos fluxos obtidos em cerca de $28 \pm 7\%$.

7.3.1.2 Influência da pressão transmembranar

A pressão transmembranar é um dos parâmetros mais importantes do processo de ultrafiltração, pois é a responsável pelo gradiente de força motriz que permite a separação dos compostos [61].

A presença de solutos e/ou macromoléculas a uma determinada pressão transmembranar, poderá levar ao aumento das interações com a membrana e, em alguns casos, à retenção nas mesmas. Este efeito facilita a formação de uma camada gel à superfície da membrana, que dificulta a transferência de massa através dela. Quanto maior for a pressão transmembranar, maior será a espessura da camada gel na superfície da membrana e maior será a resistência ao transporte [46].

A influência da pressão na permeabilidade e na qualidade final do xarope foi estudada para o xarope (Figura 7.10). As condições iniciais para o estudo deste parâmetro foram uma temperatura de 60°C (correspondente aos melhores valores obtidos na etapa anterior), a utilização de uma membrana US100 e o pH registado no tanque de sacarificação (sem alterações).

Como se pode observar através na Figura 7.10, existe uma relação de proporcionalidade entre o aumento da pressão transmembranar e o fluxo de permeado.

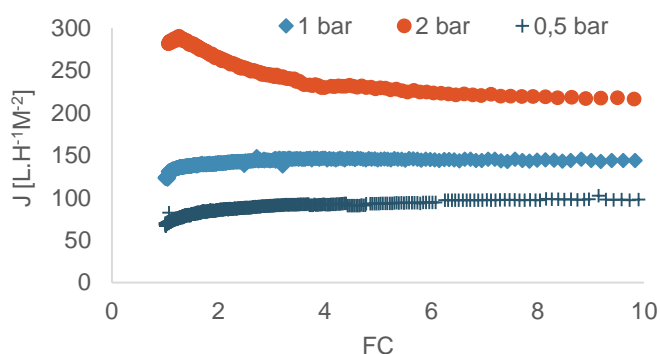


Figura 7.10 – Influência da pressão no fluxo [L.h⁻¹.m⁻²] vs. fator de concentração (xarope3; pH3,6; T 60°C; UF:100kDa PSUH)

A partir da análise gráfica entre o fluxo de permeado e o fator de concentração, para os três valores de pressões estudados, optou-se por trabalhar nos ensaios seguintes com uma pressão transmembranar de 1 bar, como sendo o valor que permite uma rejeição de proteína ligeiramente maior (Tabela 7.5), mas também porque quanto menor for a pressão exercida menores serão os custos de operação associados e melhor será a performance da ultrafiltração.

Tabela 7.5 – Permeabilidade no estado estacionário [Lh⁻¹m⁻²bar⁻¹], e rejeição da proteína (%) vs. função da pressão

Pressão (bar)	Lp [∞] [Lh ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹]	R _{Proteína} %
0,5	196	77
1	137	78
2	109	77

7.3.1.3 Influência do pH

As mudanças no pH afetam a solubilidade das proteínas e dos sais minerais que podem influenciar a natureza e a extensão da interação soluto-membrana [54]. Em soluções contendo proteínas, o ajuste de pH é fundamental dado que a colmatação é minimizada ao valor correspondente ao ponto isoelétrico das proteínas, i.e., o ponto em que estas são eletricamente neutras [46]. Assim, o pH ótimo é ácido, correspondendo ao ponto isoelétrico das proteínas dissolvidas, entre 4,5-5,5 [3], no entanto também será estudado o xarope pH 7, uma vez que este mostrou menor teor em proteína nas etapas a montante da UF.

As condições iniciais para o estudo deste parâmetro foram uma temperatura de 60°C, uma pressão transmembranar de 1 bar e a membrana US100.

Em ambos os xaropes processados são concordantes as variações das permeabilidades (L_p) para o valor de pH 7, mostrando que o aumento no pH corresponde a uma diminuição da permeabilidade e consequentemente ao fluxo de permeado (Figura 7.11 e Figura 7.12).

Para o pH 5 foram obtidos dois comportamentos diferentes: para o xarope2 com pH inicial de 4, permeabilidade diminui cerca de 50% com o aumento do pH para 5. No entanto, para o xarope3 a permeabilidade deste, comparativamente com a do pH inicial (3,6), foi ligeiramente superior. (Tabela 7.6).

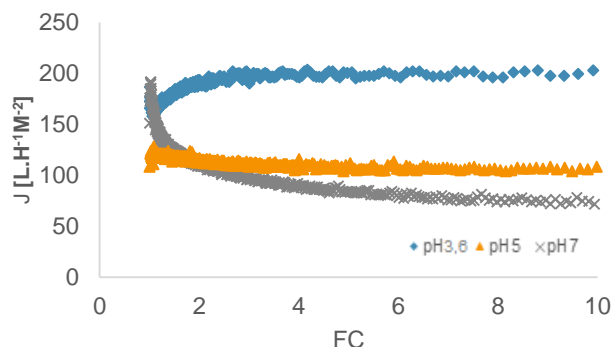


Figura 7.11 – Influência do pH no fluxo $[L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}]$ vs. fator de concentração – (xarope2; pH3,6; T:60°C; UF:100kDa PSUH)

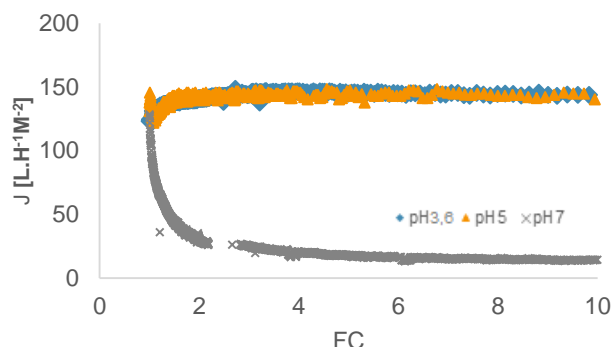


Figura 7.12 - Influência do pH no fluxo $[L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}]$ vs. fator de concentração (xarope3; pH3,6; T:60°C; UF:100kDa PSUH)

Em relação às rejeições de proteína, estas foram inferiores no xarope2, para todos os valores testados. Neste ensaio, o aumento do pH mostrou-se ineficaz na remoção de proteína na unidade de ultrafiltração. Para o xarope3, as rejeições de proteína mantêm-se constantes com a variação do pH, i.e, não existe melhoria no desempenho da membrana com a alteração de pH. Assim sendo, a vantagem desta modificação está na corrente de alimentação à membrana, que, ao conter um teor inferior de proteína, vai produzir um permeado mais purificado. A variação significativa entre estes dois ensaios, poderá sugerir que tanques diferentes, com uma fonte de milho diferente, ou tempos de sacarificação excessivos (xarope2), poderão contribuir para uma alteração na corrente de alimentação e consequentemente para a relação entre pH e remoção de proteína. No entanto, isto são apenas hipóteses, uma vez que não foi possível a realização

de ensaios suficientes para o estudo da influência destas variáveis. A Figura 7.13 e Figura 7.14 mostram mostra o teor final de proteína [% (m/m)] e o teor de matéria solúvel [% (m/m)] na unidade de ultrafiltração, como nas unidades a montante desta.

Tabela 7.6 – Permeabilidade no estado estacionário [$Lh^{-1}m^{-2}bar^{-1}$], rejeição da proteína (%) vs. pH

	pH	$L_{p\infty}$ [$Lh^{-1}m^{-2}bar^{-1}$]	$R_{Proteína}$ %
Xarope 2	3,8	203	72
	5,0	104	41
	6,6	72	42
Xarope 3	3,6	137	78
	5,0	143	77
	7	14	78

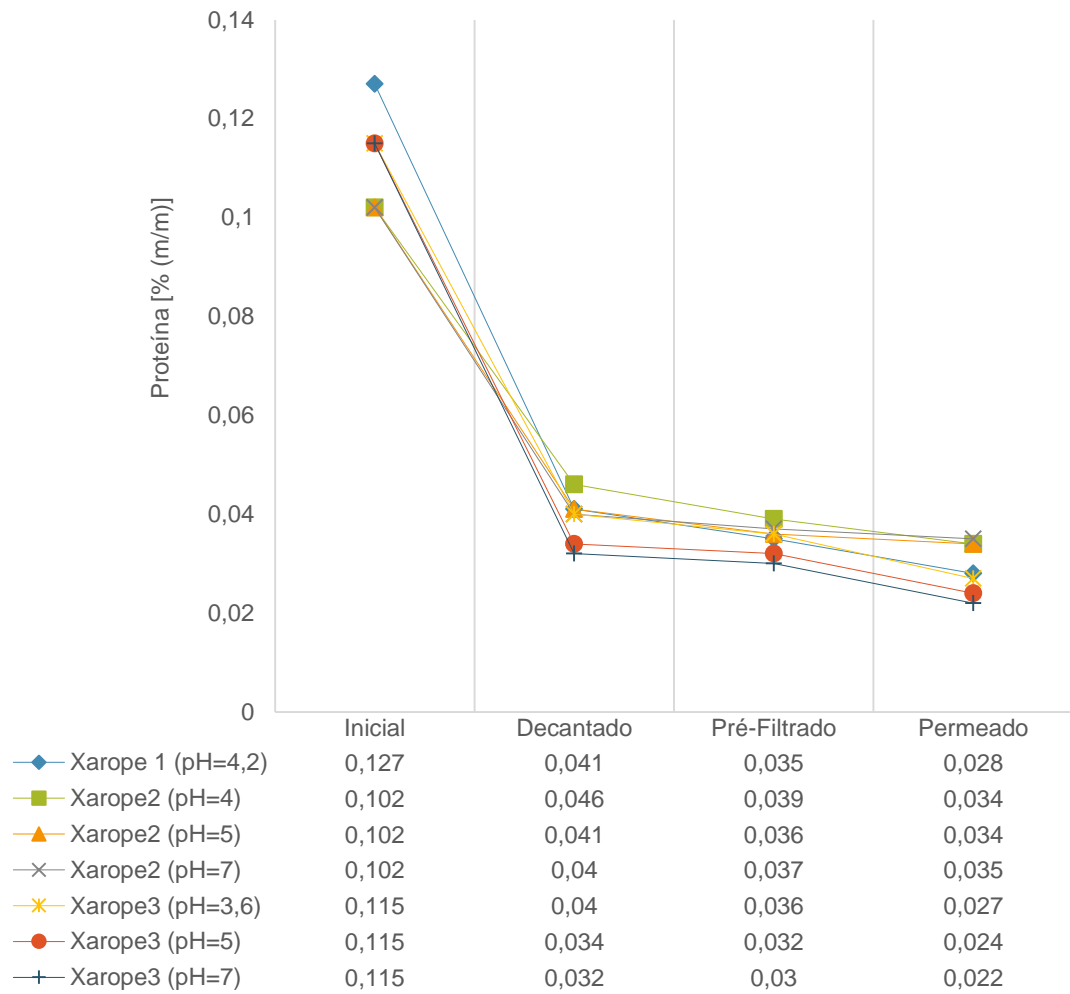


Figura 7.13 - Quantificação do teor de proteína [% (m/m)] vs. pH

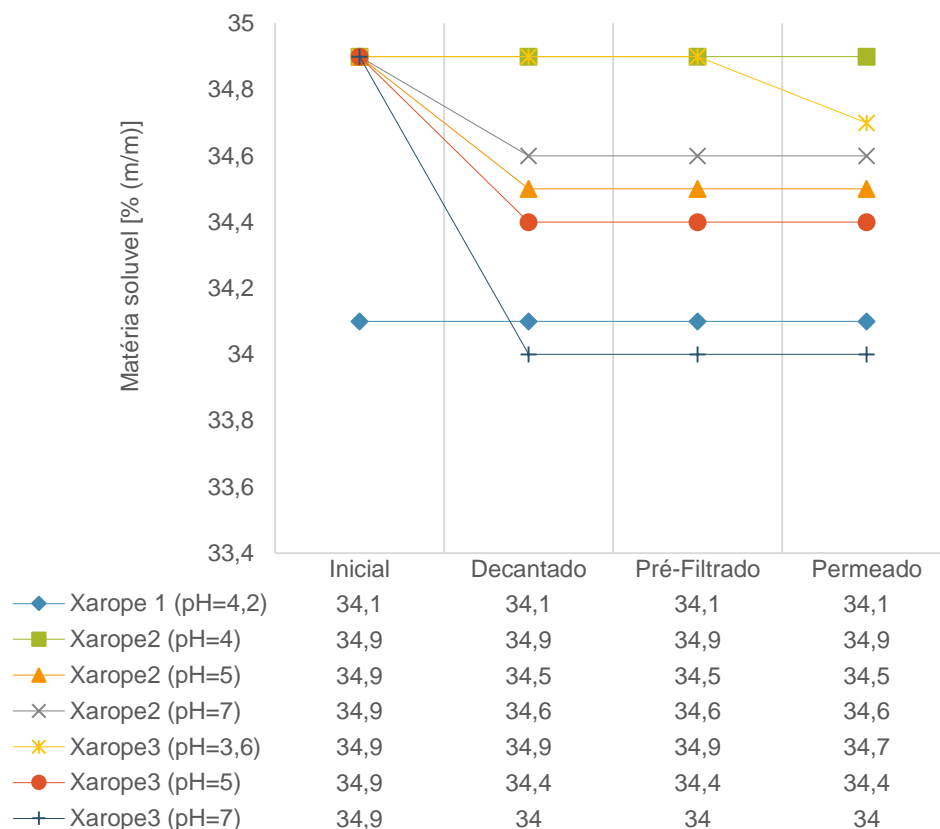


Figura 7.14 – Quantificação da matéria solúvel

7.3.1.4 Influência da membrana

As condições iniciais para o estudo deste parâmetro foram uma temperatura de 60°C, uma pressão transmembranar de 1 bar e pH 4,2 (correspondente ao tanque utilizado).

Os fluxos dos xaropes, obtidos em função do fator de concentração para os diferentes tipos de membranas poliméricas testados (MKF-603, MP005, UP150, HFK-180, UP100 e UP010) podem ser visualizados na Figura 7.15.

Como representado Figura 7.15., todas as curvas têm o mesmo comportamento, declínio do fluxo do xarope foi observado até ao fator de concentração (FC) 3, sendo que depois os fluxos do permeado começam a estabilizar atingindo o estado pseudo-estacionário (J_{∞}), causada pela polarização por concentração e/ou colmatação da membrana.

Para a escolha da membrana, foram estudados diferentes tamanhos de poros e diferentes materiais. Das cinco membranas estudadas, os melhores fluxos estão associados às membranas de ultrafiltração com um MWCO de 100kDa, de dois materiais distintos o PSUH, polissulfona com tratamento hidrofílico (UP100) e o PVDF, fluoreto de polivilideno (HFK-180).

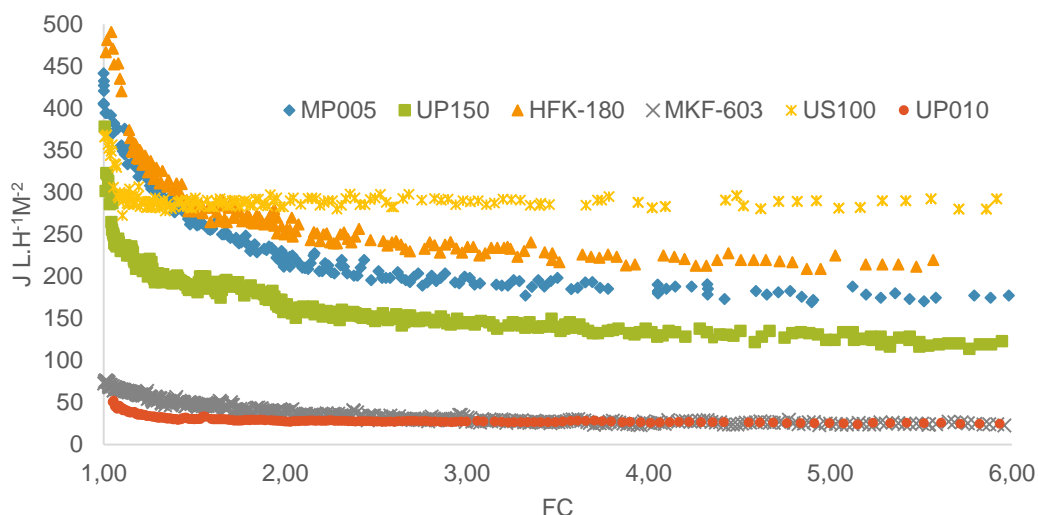


Figura 7.15 – Fluxo [$\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$] vs. fator de concentração para diferentes membranas testadas (Xarope1; pH3,6; T:60°C; UF:100kDa PSUH)

Para o mesmo material, polietersulfona (PES), foram estudadas as permeabilidades para 4 tamanhos de poro diferentes: com membranas de microfiltração de 0,1 μm (MKF-603) e 0,05 μm (MP005), e membranas de ultrafiltração com *MWCO* de 150 kDa (UP150) e de 10kDa (UP010). Os piores fluxos obtidos foram referentes às membranas MKF-603, de polietersulfona semipermeável com uma camada de poliolefina de apoio, e UP010 de polietersulfona, que correspondem ao maior tamanho de poro e menor tamanho de poro do estudo, respectivamente.

Os coeficientes de rejeição obtidos para a proteína, e gordura em função dos diferentes tipos de membranas testados são apresentados na Tabela 7.7

Tabela 7.7 - Coeficiente de retenção (R) para diferentes tipos de membranas

Membrana	R _{Proteína} , %	R _{gordura} , %	R _{matéria insolúvel} , %
MKF-603	46	27%	100%
MP005	58	90%	100%
UP150	56	93%	100%
HFK-180	79	90%	100%
US100	79	93%	100%
UP010	82	94%	100%

Nota: Ensaio referente a xarope1

Os resultados indicam que as rejeições da proteína e da gordura foram significativamente maiores para a membrana UP010, seguida pelas membranas HFK-180 e US100. As retenções de proteína nas membranas de MP005 e UP150 não são significativamente diferentes, tratando-se de membranas do mesmo material que apenas diferem no tamanho do poro.

Com os melhores valores de rejeição, a escolha entre as membranas UP010, HFK-180 e US100 dependerá da permeabilidade e da qualidade do permeado das três membranas e da sua comparação com o processo atual.

A Tabela 7.8 resume os parâmetros físico-químicos do xarope inicial e do permeado obtido por microfiltração e ultrafiltração com as membranas MKF-603, MP005, UP150, HFK-180 US100 e UP010. É ainda possível efetuar a comparação destes valores com o processo atual, filtro de vácuo (FRV).

Tabela 7.8 – Comparação da qualidade do permeado

Parâmetro	Unidade	PERMEADO						FRV
		MKF603	MP005	UP150	HFK180	US100	UP010	
Matéria Seca	[%(m/m)]	34,1	34,1	34,1	34,1	34,1	34,1	34,1
Gordura	[%(m/m)]	0,031	0,017	0,014	0,018	0,014	0,013	0,012
Proteína	[%(m/m)]	0,037	0,035	0,036	0,028	0,028	0,024	0,041
Matéria inorgânica	[%(m/m)]	0,15	0,15	-	0,14	0,15	0,17	0,20
Cor, CPC		0,60	0,58	0,60	0,50	0,58	0,30	0,63
Turbidez, IU		0	0	0	0	0	0	0

Tanto a microfiltração, a ultrafiltração e os métodos de clarificação convencionais provaram ser incapazes de conseguir remover completamente o teor de proteína. Embora ocorra uma clara remoção, este ainda estava presente no permeado em quantidade suficiente para originar cor nos xaropes.

A partir desta análise, pode ser verificado que os xaropes permeados exibiram transparência semelhante e baixo valores de cor (alto fator de rejeição de turbidez). A UP010 apresenta os melhores resultados de teor proteico, lípidos e cor.

Apesar de não mostrar os melhores valores nos parâmetros analisados para a clarificação dos xaropes, a US100 apresenta um fluxo inicial e de estado-estacionário de $J_0 = 360 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ e $J^\infty \approx 280 \text{ L/m}^2 \text{ h}$, respetivamente, enquanto que os valores da UP010 são inferiores ($J_0 = 50$ e $J^\infty \approx 24 \text{ L/m}^2 \text{ h}$). Como abordado no Capítulo 4.3, o fluxo é definido como o volume de solução que atravessa a membrana por unidade de área e por unidade de tempo – equação 4.3. Assim, para o mesmo caudal a permear, a utilização da membrana UP010 significaria uma área de membrana cerca de 10 vezes superior que a da US100.

Note-se que para as mesmas condições de operação (pH $3,9 \pm 0,3$; 60°C ; 1bar; US100) o xarope1, o xarope2 e o xarope3 aqui representados, o fluxo mostra uma diferença significativa (280, 200 e $140 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}$, respetivamente) devido à variabilidade na alimentação, o que é normal em fábricas de refinação de milho [54]. No entanto estas mostraram o mesmo padrão, declínio rápido até FC de 3, seguido por um declínio gradual até estabilizar atingindo o estado pseudo-estacionário.

Note-se ainda que foram apenas apresentados os valores do teor de gordura e rejeições de gordura para o ultimo tópico da otimização – escolha da membrana. Isto deve-se ao facto do procedimento utilizado para analisar o conteúdo em lípidos na amostra (método de *Soxhlet*) ter-se mostrado pouco sensível na deteção destes compostos em xaropes de glucose.

Um dos procedimentos de extração mais versáteis e efetivos, que supera as dificuldades do método anterior, é a metodologia de *Bligh & Dyer*, uma versão simplificada do procedimento clássico usando clorofórmio-metanol. No entanto foram apenas possíveis repetições de algumas das amostras por esta técnica.

7.3.2 Evolução da cor

A formação de cor nos xaropes de glucose depende de dois fatores: a sua composição e a quantidade de impurezas presentes neste. (Abordado no Capítulo 3.2.1.4 - Formação de Cor). Na Tabela 7.9 apresenta-se a influência da temperatura e do pH na cor final do xarope permeado.

Relativamente à temperatura, os valores para 60°C são superiores, uma vez que com aumento da temperatura, a dextrose degrada, promovendo a formação de HMF e consequentemente, a formação de melanoidinas (polímero altamente colorido).

Com o aumento do pH, a cor do xarope escurece devido à transformação de *Lobry de Bruyn-van Ekenstein*, que se forma através da mistura 1: trans-eno-2-diol e, em seguida, à produção de melanoidinas.

Tabela 7.9 – Clarificação dos xaropes finais

Variáveis	Temperatura [°C]	pH	Cor, CPC
Permeado US100	50	3,6	0,40 ± 0,10
	60	3,6	0,52 ± 0,08
	60	5	0,60 ± 0,00
	60	7	2,10
Permeado UP010	60	4,2	0,30
Filtro de Vácuo	70	3,6	1,00 ± 0,40
Filtro de Velas	70	3,6	0,55 ± 0,49

A cor também está relacionada com reação de *Maillard* (escurecimento não enzimático) que ocorre entre a dextrose e proteína, péptidos, ou moléculas de aminoácidos, que não foram eliminadas pela ultrafiltração. Mesmo quando o pH é modificado para uma maior remoção de proteína, existem resíduos suficientes para a ocorrência da cor.

Quando a alimentação foi ajustada para vários valores de pH antes da ultrafiltração, o teor de azoto dos permeados foi inferior. Apesar de até agora, ter-se relacionado este facto com a precipitação de proteína, este pode também estar relacionada com a reação de acastanhamento, que forma produtos finais que podem ser mais facilmente removidos por uma membrana de ultrafiltração [54].

Pela Tabela 7.9, podemos afirmar que a temperatura e o pH são fatores chave na cor final do xarope permeado. À exceção da ultrafiltração a pH 7, todos os outros ensaios de cor, superaram o filtro atual. No entanto a reação da cor para este xarope foi parcialmente reversível sem efeitos de histerese, i.e., os valores originais da cor podem ser parcialmente obtidos quando o pH foi reajustado de 7 para pH 3.6. (Tabela 7.10).

Tabela 7.10 - Mudança de pH

pH	Cor, CPC	Cor, CPC pH modificado (para 3,6)
3,6	0,52	-
5	0,60	0,60
7	2,10	1,20

Para completar a análise da cor, foi também brevemente estudado o conteúdo de HMF no xarope clarificado. Todos os valores analisados revelaram um conteúdo superior de HMF no permeado, em relação à alimentação da membrana. Uma vez que o processo não foi feito em contínuo, e todas as amostras foram congeladas e aquecidas antes da ultrafiltração, este aquecimento pode ter promovido a formação de HMF e assim, influenciado a cor do permeado.

7.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A ultrafiltração, independentemente das condições utilizadas, mostrou-se mais eficiente na remoção da proteína do que o tratamento com carvão e filtração em filtro de vácuo. No entanto esta não foi suficiente para superar a qualidade do xarope após o tratamento com carvão e filtração em filtro de velas. A ultrafiltração é apenas um método de filtração enquanto que em ambos os filtros do processo atual, existe a atuação conjunta dos dois mecanismos: filtração e adsorção pela adição e tratamento com carvão ativado (Tabela 7.11).

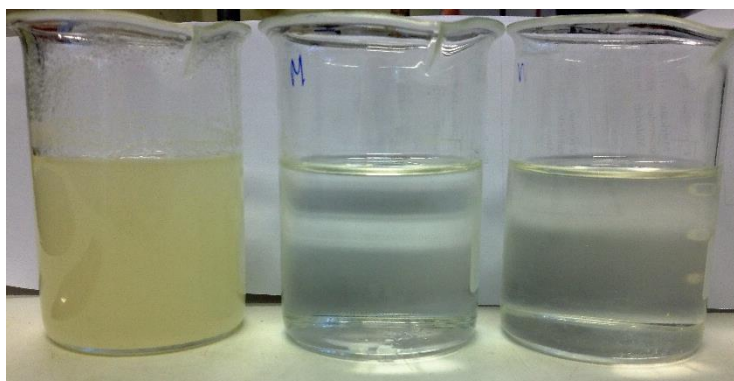


Figura 7.16 – Comparação das correntes do processo: Alimentação inicial (esquerda); permeado US100 (centro); FRV (direita).

Tabela 7.11 - Comparação entre o processo atual e ultrafiltração

		Proteína [% (m/m)]	Gordura [% (m/m)]	Cor, CPC
Tanque de Sacarificação		0,122 ± 0,006	-	-
Filtro de vácuo		0,038 ± 0,010	0,012	1,00 ± 0,40
Filtro de velas		0,019 ± 0,001	0,010	0,55 ± 0,49
Ultrafiltração (US100)	i)	0,028 ± 0,002	0,014	0,52 ± 0,08
	pH5	0,024	0,014	0,60 ± 0,00
	pH7	0,022	-	1,20
Ultrafiltração (UP010)	i)	0,024	0,013	0,30

i) Condições de operação (60°C, pH não modificado, correspondente ao pH no tanque de sacarificação em estudo)

Resíduos

Relativamente ao concentrado (correspondente ao FC de 10) da unidade de ultrafiltração (Figura 7.17), sugere-se que este seja recirculado para a etapa de sacarificação. A recirculação a montante das operações de pré-tratamento irá contribuir para reduzir perdas de glucose e, ao mesmo tempo minimizar a produção de resíduos. Esta hipótese necessita de uma melhor caracterização e validação através das condições de exploração da unidade de filtração e respetivo pré-tratamento.

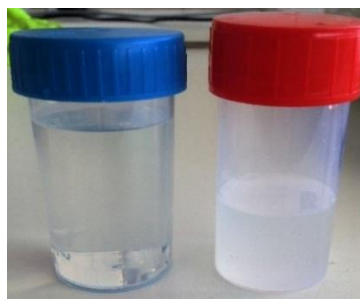


Figura 7.17 – Permeado(esquerda) e concentrado (direita)

O resíduo do processo das unidades de decantação e pré-filtro, agora livre de carvão, foi estudado para determinação da possível valorização comercial. O resíduo obtido (Figura 7.18) apresentou uma humidade $64,5 \pm 6,4$ % e foi caracterizado quanto à sua composição em gordura, proteína e cinzas Tabela 7.12.



Figura 7.18 – Resíduo do processo (esquerda); resíduo seco (direita)

A constituição deste produto é compatível com a composição do *corn gluten feed* e o aproveitamento deste resíduo por incorporação no *corn gluten feed* permite a sua valorização comercial.

O *corn gluten feed* tem aplicação numa larga gama de fórmulas de alimentos compostos para animais.

Tabela 7.12 - Composição do resíduo em Base seca

Parâmetro	Unidade	
Gordura	[% bs (m/m)]	55,98 ± 3,41
Proteína	[% bs (m/m)]	25,05 ± 0,03
Matéria inorgânico	[% bs (m/m)]	1,20

Capítulo 8

8. CONCLUSÕES

O objetivo do projeto foi a remoção eficiente dos contaminantes presentes nos xaropes de glucose, convertidos por hidrólise enzimática, com boas produtividades associadas e sem produção de resíduos, recorrendo à utilização de tecnologia de filtração por membranas na purificação destes xaropes como uma alternativa viável ao processo atual de clarificação com tratamento de carvão ativado e filtração em filtro de vácuo.

Estes hidrolisados de amido de milho, são caracterizados por um total de sólidos de aproximadamente 35 % (m/m) (34,6% de matéria seca e 0,30% de sólidos suspensos), com um DE de $97,55 \pm 0,13$. Apresentam, em quantidades residuais um certo teor de gordura e proteína. Estes componentes são considerados contaminantes, principalmente a proteína. A sua presença é responsável, numa fase posterior do processo de fabrico ou aquando da sua aplicação, pela alteração da cor e sabor do xarope. Uma vez que isto afeta negativamente a sua qualidade, a remoção destes compostos é um dos principais objetivos na clarificação do xarope.

A quantidade excessiva de matéria insolúvel presentes no xarope não clarificado revelou ser um impedimento na aplicação direta da tecnologia de membranas. Na sequência deste problema, foi necessário considerar o pré-tratamento do xarope e adicionar algumas etapas a montante do processo inicialmente previsto (decantador e filtro de $100\mu\text{m}$).

Depois de se obter um xarope livre de sedimentos (matéria insolúvel), é então estudada a microfiltração e/ou ultrafiltração dos mesmos. Na presente dissertação foram testados dois tipos de membranas PES de microfiltração com diferentes tamanhos de poro, ($r=0,1\mu\text{m}$; $r=0,05\mu\text{m}$) e quatro membranas de ultrafiltração com *MWCO* de (150, 100 e 10 kDa) e de diferentes materiais, nomeadamente PES, PSUH e PVDF. A membrana US100 (*MWCO* de 100kDa; PSUH) foi selecionada por ter revelado a melhor relação entre fluxo permeado e qualidade final do xarope.

O fluxo máximo obtido em estado estacionário com a US100, foi de 280 LMH com baixas pressões transmembranares (1 bar) e para uma temperatura de 60°C. Nestas condições é conseguida uma proteína final de $0,028 \pm 0,002$ [% (m/m)] e uma cor (CPC) de $0,52 \pm 0,08$.

Relativamente à influência das condições de operação, os resultados obtidos no decorrer deste trabalho demonstraram que valores da temperatura de 50 e 60°C e valores da pressão transmembranares entre 0,5 e 2 bar afetaram o fluxo, todavia tiveram pouco ou nenhum efeito sobre a rejeição da proteína.

A influência do pH revelou ser um fator fundamental no processo de purificação, não só na unidade de ultrafiltração, mas também nas unidades a montante desta. Com o aumento do pH ocorre a precipitação de alguns compostos, facilitando a sua remoção, no entanto, este efeito é acompanhado por um aumento da cor dos xaropes, um parâmetro vital na qualidade deste produto.

O aumento para pH 5, correspondente ao ponto isoelétrico das proteínas, permitiu obter um teor proteico mais baixo no permeado final (0,024 % (m/m)), sem influências negativas na cor e no fluxo do permeado. Para pH 7 a taxa de declínio de fluxo e a cor do permeado aumentam significativamente, apesar deste permitir alcançar os melhores valores de proteína 0,022 % (m/m). É possível concluir ainda que este aumento da cor é parcialmente reduzido quando o pH do xarope permeado é diminuído para o seu pH não modificado, correspondente ao pH no tanque de sacarificação em estudo.

O total de sólidos, o teor de proteína, o conteúdo de gordura, e o conteúdo de cinzas dos permeados obtidos no decorrer deste projeto pela utilização da ultrafiltração, superaram os valores atingidos no processo industrial atual, indicando que um xarope de alta qualidade pode ser obtido por ultrafiltração.

No processo atual, a proteína e a gordura do xarope, ficam retidos no carvão ativado e adjuvantes de filtração os quais são posteriormente tratados como resíduos. As alterações processuais realizadas, permitem agora a obtenção de valor comercial destes contaminantes, i.e., a matéria insolúvel presente no xarope recuperada nas etapas de decantação e pré-filtração, pode ser adicionada ao coproduto *corn gluten feed*, um produto final destinado a rações animais.

O processo estudado elimina a utilização de terra diatomácea e carvão ativado na primeira etapa de filtração, diminuindo assim os problemas associados ao manuseamento, consumo e eliminação deste resíduo.

É importante referir que a alteração proposta, não altera necessariamente a sequência das etapas seguintes. Contudo, é expectável que, ao obter melhores resultados na primeira filtração, possa existir uma diminuição do consumo de carvão ativado e de adjuvante nas etapas seguintes de tratamento.

O processo sugerido é apresentado na Figura 8.1. A corrente de saída do depósito de sacarificação (60°C) é ajustada para as condições ótimas de filtração, adicionado por exemplo

carbonato de cálcio para que o pH aumente para os valores correspondentes ao pH isoelétrico das proteínas (4,5-5,5). O xarope é seguidamente alimentado a um decantador de duas fases (refere-se como exemplo o equipamento SYNX 438 do fabricante Alfa Laval). O decantador separa a fração do xarope (fase pesada) dos sedimentos (fase leve). Para o decantador sugerido, num xarope de 95 DE, espera-se que o resíduo contenha 10% em peso de hidratos de carbono [57]. O xarope é seguidamente filtrado num filtro de 100 μm do tipo contínuo, podendo a descarga do retido ser removida sem parar o processo.

O filtrado obtido é alimentado num sistema de ultrafiltração equipado com uma membrana de 100KDa de polisulfona nas condições ótimas sugeridas: temperatura de entre 50 e 60°C, pH 4,5 a 5,5 correspondente ao ponto isoelétrico das proteínas e pressão transmembranar de 1 bar. Para o processo industrial sugere-se a membrana GR40PP em modulo espiral da Alfa Laval [57].

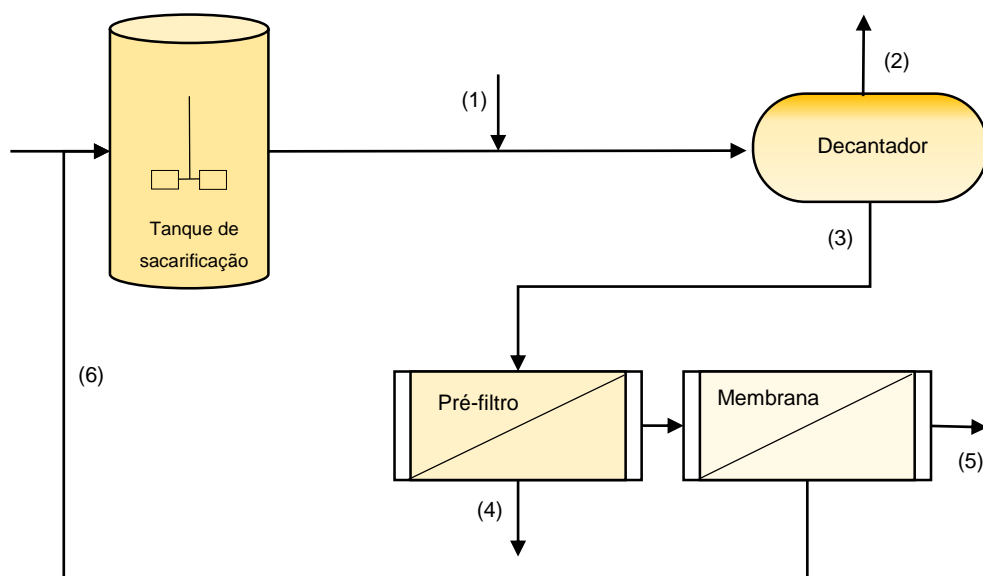


Figura 8.1 – Processo proposto

Legenda:

1. Adição da solução de Carbonato de Cálcio
2. Resíduo
3. Subnadante
4. Resíduo
5. Permeado Final
6. Concentrado

Capítulo 9

9. PROPOSTAS FUTURAS

Como possíveis trabalhos a realizar, com base na presente tese de mestrado, enunciam-se alguns estudos:

Aplicação de ultrafiltração para purificação de xarope de glucose – Conclusão do estudo

- Estudo das alterações processuais a jusante do processo estudado, nomeadamente no impacto nas unidades de filtro de velas e permuta iónica. Quantificação da diminuição do consumo de carvão ativado e terra de diatomáceas
- Testar a ultrafiltração em configuração tangencial e, mediante os resultados obtidos, testar a técnica de ultrafiltração horizontal ou tangencial numa instalação piloto.
- Estudo do tempo de vida útil da membrana.
- Estudo do tipo e da frequência da limpeza das unidades de pré-filtração e ultrafiltração, e a possível utilização de contra lavagem para reduzir o efeito da colmatção dos filtros e membrana. A otimização do sistema de limpeza, deve ter em consideração o ciclo de produção, o tempo de vida útil dos equipamentos e a diminuição da produção de resíduos.
- Realização de estudos por eletroforese para determinação do ponto isoelétrico das proteínas, e analisar a influência das diferentes origens do milho no tipo e concentração proteica dos xaropes obtidos.
- Dimensionamento dos equipamentos, e avaliação económica do custo de investimento para os três equipamentos principais (Decantador, Filtro e Membrana) e para todos os equipamentos periféricos e respetivos sistemas de controlo. Comparação dos custos de operação do novo processo (em que os principais custos são o consumo de químicos para acerto de pH e substituição de membranas) com o processo atual. A partir dos custos de investimento e dos custos de exploração deve ser avaliada a viabilidade económica da implementação da alteração proposta.

Aplicação de nanofiltração para purificação do xarope de glucose-frutose

O potencial de nanofiltração para destoxificação de hidrolisados lignocelulósicos (xaropes de glucose-xilose) para a produção de etanol foi primeiro demonstrado por *Weng et al*, [62] [63] com a membrana *Osmonics Desal 5 DK* para uma mistura de xilose-glucose, que confirmou que, para um hidrolisado de palha de arroz, existe uma rejeição de ácido acético e furfural de valores negativos. Em [64] a separação de açúcares C5 e C6 a partir de ácido acético, furfural, hidroximetilfurfural e vanilina foi conseguindo em membranas de NF, especialmente NF270, NF- e NF245 (Dow) e DK (GE Osmonics).

Os resultados experimentais revistos mostram que a nanofiltração poderá ser uma abordagem promissora para a concentração e purificação destes xaropes.

Seguindo uma metodologia similar à adotada na presente dissertação, o desenvolvimento do processo de purificação com nanofiltração envolveria:

- Implementação e validação de métodos analíticos para a determinação de furfural, acetaldeído, isovaleraldeído e AAP
- Otimização das condições operacionais da nanofiltração, caracterização das correntes do processo e da qualidade do produto final
- Eventuais alterações processuais a montante e a jusante do processo
- Dimensionamento do equipamento e respetivo estudo económico.

Capítulo 10

10. BIBLIOGRAFIA

- [1] Rausch, K. (2002). Front End to Backpipe: Membrane Technology in. *Starch/Stärke* 54, 273–284.
- [2] Almandoz, C., Paglierob, C., Ochoac, A., & Marchesec, J. (2010). Corn syrup clarification by microfiltration with ceramic membranes. *Journal of Membrane Science* 363, 87-95.
- [3] Schenck, F.W, Hebeda, RE. (1992). *Starch Hydrolysis Products: Worldwide Technology, Production, and Applications*. New York:VCH
- [4] European Starch industry. (2012). Obtido em janeiro, 2016 de Starch Europe: <http://www.starch.eu/european-starch-industry/>
- [5] Gloablagrimar. (2016). Ficha de internacionalização - Milho. GPP.
- [6] Cereal processing. (1996.). Obtido em fevereiro, 2016 de Encyclopedia Britannica : <http://www.britannica.com/topic/cereal-processing/images-videos>
- [7] Tosello, G.A. (1987). Milhos especiais e seu valor nutritivo. In: Paterniani, E.; Viegas, G.P. (Eds.) *Melhoramento e produção de milho*. Campinas: Fundação Cargill. v.1, p.375-409
- [8] Corn kernel. (2013.). Obtido em fevereiro, 2016 de Encyclopedia Britannica Kids: <http://kids.britannica.com/comptons/art-181448>
- [9] Produtos e Aplicações. (2009). Obtido em janeiro, 2016 de COPAM: <http://www.copam.pt/>
- [10] Kearsley, M., & Dziedzic, S. (1995). *Handbook of Starch Hydrolysis Products and their Derivatives*: Chapman & Hall.
- [11] Codex alimentarius commission. (1999). DRAFT REVISED STANDARDS FOR SUGARS AT STEP 8, (p. 3). Roma, Itália.
- [12] Produtos Hidrolisados. (s.d.). Obtido em dezembro, 2015 de Cargill: <http://www.cargillfoods.com/lat/pt/produtos/adocantes/produtos-hidrolisados/index.jsp>
- [13] Vickie , A., & Vaclavik , E. C. (2014). *Starches in Food*. New York: Springer-Verlag (Capítulo 4 página 50).

- [14] Amylose. (7 de fevereiro de 2016). Obtido em fevereiro, 2016 de Wikipedia: <https://de.wikipedia.org/wiki/Amylose>
- [15] Amylopektin. (4 de fevereiro de 2016). Obtido em fevereiro, 2016 de Wikipedia: <https://de.wikipedia.org/wiki/Amylopektin>
- [16] Blanchard, P. H. (1992). Technology of Corn Wet Milling and Associated Processes. London: Elsevier;
- [17] Mechanisms of Chemical Digestion. (s.d.). Obtido em novembro, 2015 de boundless.com: <https://www.boundless.com/physiology/textbooks/boundless-anatomy-and-physiology-textbook/the-digestive-system-23/chemical-digestion-224/mechanisms-of-chemical-digestion-1103-8914/images/hydrolysis-by-amylase/>
- [18] Chaplin, M. (2014). Production of glucose syrup. Obtido em novembro, 2015 de <http://www1.lsbu.ac.uk/water/enztech/glucose.html>
- [19] Siegrist, J. (s.d.). Enzymatic Food Analysis. Obtido em novembro, 2015 de Sigma Aldrich: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytix/enzymatic-food-analysis.html>
- [20] Gossel, W., Richter, K.-H., & Maiworm, M. (2004). Patente Nº EP 1 720 625 B1.
- [21] Barrett, D., Somogyi, L., & Ramaswamy, H. (2004). Processing Fruits: Science and Technology. CRC PRESS.
- [22] Souza, J. S., Peixoto, A. M., & Toledo, F. F. (1995). Enciclopédia agrícola brasileira: E-H. EdUSP.
- [23] Rotary vacuum-drum filter. (11 de dezembro de 2015). Obtido em janeiro, 2016 de Wikipedia : https://en.wikipedia.org/wiki/Rotary_vacuum-drum_filter
- [24] The Candle Filter. (s.d.). Obtido novembro, 2015 de <http://www.solidliquid-separation.com/pressurefilters/candle/candle.htm>
- [25] Candle Filter for Food, Chemical Industry. (s.d.). Obtido em janeiro, 2015 de made-in-china.com: <http://lilyman.en.made-in-china.com/productimage/WbzESmjJHocl-2f1j00TMfQtVWPOjqy/China-Candle-Filter-for-Food-Chemical-Industry.html>
- [26] Filter Aid Filtration. (s.d.). Obtido em dezembro, 2015 de Dicalite: <http://www.dicalite-europe.com/filtrat.htm>
- [27] De Laney, G., & Shannon, R. (1973). United States Patente Nº US3837874.
- [28] Lembi, C., & Waaland, J. (1988). Algae and Human Affairs. Cambridge University Press.
- [29] Prati, p., & Moretti, R. H. (2010). Study of clarification process of sugar cane juice for consumption. 776 Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 30(3), 776–783.
- [30] Equipments and methods of extraction, clarification and preservation. (s.d.). Obtido em dezembro 2015 de [ecoursesonline: http://ecoursesonline.iasri.res.in/pluginfile.php/154120/mod_resource/content/1/Lesson_13.htm](http://ecoursesonline.iasri.res.in/pluginfile.php/154120/mod_resource/content/1/Lesson_13.htm)
- [31] Lite, P. (s.d.). Corn Sweetener Refining with Ion Exchange Resins.
- [32] BeMiller, J., & Whistler, R. (2009). Starch Chemistry and technology. Academic Press (Capítulo 21).

- [33] Jelen, H. (2012). Food Flavors: Chemical, Sensory and Technological Properties. USA: CRC Press.
- [34] Oetterer, M. (s.d.). Escurecimento não enzimático. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agrigultora "Luiz de Queiroz", Departamento de Agroindústria- Alimentos e Nutrição.
- [35] Echake, K. (2 de setembro de 2012). Shimadzu Application Note. Obtido em novembro, 2015 de toshvin3: <http://toshvin3.blogspot.pt/2012/09/shimadzu-gas-chromatography-acid.html>
- [36] Em Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients. Volume 2. Edited, translated, and revised by T.E. Furia and N. Bellanca. 2nd ed. Cleveland: The Chemical Rubber Co., 1975., p. 352
- [37] Lewis, R.J. Sr.; Hawley's Condensed Chemical Dictionary 15th Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, NY 2007., p. 5
- [38] Choudhury, B. (2008). Volatile and non-volatile components of beef marrow bone stocks. New Brunswick, New Jersey.
- [39] O'Brien-Nabors, L. (2011). Alternative Sweeteners. CRC Fourth Edition
- [40] Velíšek, J. (s.d.). The Chemistry of food.
- [41] Fatores do mecanismo de formação de compostos de odor de xarope de frutose e seu impacto. (24 de novembro de 2014). Obtido em novembro, 2015 de SciMao: <http://www.scimao.com/read/1471854>
- [42] Hull, P. (2010). Glucose Syrups: Technology and Applications. John Wiley & Sons.
- [43] Kamio, X. (28 de junho de 2011). Os defeitos do vinho (II). Obtido em novembro, 2015 de oenoblog: <http://www.oenoblog.info/pt/2011/06/los-defectos-del-vino-ii/>
- [44] Lianmin, L., De, Z., Yi, R., Yuguo, B., Forte, C. S., & Yumin, K. (2013). Patente Nº CN103525952 A.
- [45] USDA. (3 de Junho de 2015). U.S. Sugar Production. Obtido em setembro, 2015 de United States Department of Agriculture : <http://www.ers.usda.gov/topics/crops/sugar-sweeteners/background.aspx>
- [46] Cheryan, M. (1998). Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Taylor & Francis Routledge.
- [47] Mulder, M. (1996). Basic Principles of Membrane Technology (V.384). Springer Science & Business Media.
- [48] Polysulfone. (30 de setembro de 2015). Obtido em fevereiro, 2016 de Wikipedia: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polysulfone>
- [49] Polyvinylidene fluoride. (11 de março de 2016). Obtido em fevereiro, 2016 de Wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinylidene_fluoride
- [50] Membranas. (s.d.). Obtido em novembro, 2015 de Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos : http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view

- [51] Baker, R. (2004). MEMBRANE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS. England: John Wiley & Sons
- [52] Cui, Z., & Muralidhara, H. (2010). Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing. United Kingdom: Butterworth Heinemann.
- [53] Lipnizki, F. (2011). Membrane glucose demudding by a decanter-membrane synergy process. The Seventh International Starch Technology Conference
- [54] Singh, N., & Cheryan, M. (1997). Fouling of a ceramic microfiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 135, 195-202.
- [55] Singh, N., & Cheryan, M. (1996). Properties and Composition of Concentrates and Syrup Obtained by Microfiltration of Saccharified Corn Starch Hydrolysate. *Journal of Cereal Science* 27, 315–320.
- [56] Singh, N., & Cheryad, M. (1998). Process Design and Economic Analysis of a Ceramic Membrane System for Microfiltration of Corn Starch Hydrolysate. *Journal of Food Engineering* 38, 57-67.
- [57] Lipnizki, F., Ham, W. V., & Eldik, R. V. (2014). Patente Nº US 8877920 B2.
- [58] Sousa, K. d., & Neves, P. A. (s.d.). Determinação do ponto isoeletrico da caseína. Obtido de Experimentos de Bioquímica: http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_proteinas/ponto_isoeletrico.htm
- [59] Amicon Stirred Cell 400mL. (s.d.). Obtido em março, 2015 de Merck Millipore: https://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Amicon-Stirred-Cell-400mL,MM_NF-UFSC40001?bd=1
- [60] Brum, A. A., Arruda, L. F., & Regitano-d'Arce, M. A. (2009). Métodos de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem. *Quim. Nova*, 32, 849-854.
- [61] Cho, K., Hur, S.-P., Lee, C.-H., Ko, K., Lee, Y.-J., Kim, K.-N., . . . Oda, T. (2016). Bioflocculation of the oceanic microalga *Dunaliella salina* by the bloom-forming dinoflagellate *Heterocapsa circularisquama*, and its effect on biodiesel properties of the biomass. *Bioresource Technology*, 202, 257–261
- [62] Y. Weng, H. Wei, T. Tsai, W. Chen, T. Wei, C. Hwang, C. Huang, Separation of acetic acid from xylose by nanofiltration, *Sep. Purif. Technol.* 67 (2009) 95–102.
- [63] Y. Weng, H. Wei, T. Tsai, T. Lin, T. Wei, G. Guo, C. Huang, Separation of furans and carboxylic acids from sugars in dilute acid rice straw hydrolyzates by nanofiltration, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 4889–4894.
- [64] Nguyen, N., Fargues, C., Guiga, W., & Lameloise, M.-L. (2015). Assessing nanofiltration and reverse osmosis for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates. *Journal of Membrane Science*, 487, 40–50.

11. ANEXOS

11.1 ANEXO 1 - DIAGRAMA DO PROCESSO ADOTADO PELA COPAM S.A.

CONFIDENCIAL

Figura 11.1 - Diagrama do processo de produção de xaropes de glucose pela via enzimática

